

**Beitrag zur Komplexchemie
borhaltiger Heterocyclen**

Richard Goetze

1976

Beitrag zur Komplexchemie borhaltiger Heterocyclen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

des

Fachbereichs Chemie und Pharmazie

der

Ludwig Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Richard Goetze

aus

Neukirchen

1976

1. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 26.10.1976



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Mai 1973 bis April 1976 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Ihm, als meinem Lehrer, möchte
ich an dieser Stelle für seine Anleitung und
großzügige Unterstützung danken, die mir die-
se Arbeit ermöglichten.

"Hoffentlich unterläuft dem Irrtum ein Fehler."

Dann kommt alles von selbst in Ordnung"

St.J. Lec

Meinen lieben Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2 <u>4-substituierte 1.2.3.5-Tetramethyl-1.2.4-triaza-</u> <u>diborolidine</u>	3
2.1 <u>Darstellung</u>	3
2.1.1 Metallierung	3
2.1.1.1 TADB-Li Darstellung und Eigenschaften	4
2.1.2 Umaminierung	5
2.1.2.1 Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amin(methyl)quecksilber mit TADBH	6
2.1.2.2 Umsetzung von TADBH mit Dimethylamino(dimethyl)arsin ..	6
2.1.3 Direkte Synthese	6
2.1.4 Weitere Möglichkeiten	7
2.2 <u>Eigenschaften der 4-metallierten Triazadiborolidine</u> ...	7
2.2.1 Vorbemerkungen	7
2.2.2 Diborylamide von Übergangsmetallen	8
2.3 <u>Spektroskopische Untersuchungen</u>	9
2.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	9
2.3.1.1 ¹¹ B-NMR-Daten	9
2.3.1.2 ¹ H-NMR-Daten	11
2.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen	12
2.4 <u>Versuche zur Darstellung von π-Komplexen</u>	12
2.4.1 Eingeschlagene Darstellungswege	14
3 <u>Benzoborolane und -borolidine</u>	16
3.1 <u>Allgemeines</u>	16
3.2 <u>Synthese von Benzoborolanen und -borolidinen</u>	16
3.2.1 Darstellung von Benzoborolidinen via Silylgruppen- übertragung	17

	Seite
3.3 <u>Spektroskopische Untersuchungen</u>	21
3.3.1 NMR-Untersuchungen	21
3.3.1.1 ^{11}B -NMR-Daten	21
3.3.1.2 ^1H -NMR-Untersuchungen	23
3.3.2 IR-Spektren	25
3.3.3 MS-Spektren	25
4 <u>Dithiaborolene</u>	29
4.1 <u>Synthese und Eigenschaften</u>	29
4.1.1 "Aromatizität" in Heterocyclen	29
4.1.2 Möglichkeiten der Darstellung von Dithiaborolenen	29
4.1.3 Bemerkungen zur Synthese von Dithiaborolanen	32
4.2 <u>Spektroskopische Untersuchungen</u>	34
4.2.1 NMR-Spektren	34
4.2.1.1 ^{11}B -NMR-Daten und Diskussion	34
4.2.1.2 ^1H -NMR-Spektren	35
4.2.2 Bemerkungen zu den IR-Spektren	36
4.2.3 Massenspektren	39
4.2.4 Photoelektronenspektren von Dithiaborolanen und -borolenen	42
4.2.4.1 Meßergebnisse, Zuordnung und Interpretation	43
4.2.4.2 Substituenteneinfluß auf die Lage der ersten beiden Phenylorbitale	47
4.2.4.3 Vergleich mit Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen	47
4.2.4.4 Berechnete π -Ladungsdichte und $\delta^{11}\text{B}$	49
5 <u>Übergangsmetallkomplexe mit arsenhaltigen Borverbin- dungen</u>	57
5.1 <u>Vorbemerkungen</u>	57
5.1.1 Chrompentacarbonylkomplexe	57

	Seite
5.1.2	Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 2/III 59
5.1.3	Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit 5/I 59
5.1.4	Umsetzung von Kupfer(I)tert.butoxid mit 5/I 60
5.2	<u>Eigenschaften und Reaktionen</u> 61
5.3	<u>Spektroskopische Untersuchungen</u> 62
5.3.1	Kernresonanzmessungen 62
5.3.1.1	^{11}B -NMR-Daten und Diskussion 62
5.3.1.2	^1H -NMR-Daten 63
5.3.2	Carbonylfrequenzen 64
5.3.3	Massenspektrometrische Untersuchungen 67
6	<u>Arenetricarbonylchrom-Komplexe</u> 69
6.1	<u>Synthese von Arenetricarbonylchromkomplexen borhaltiger</u> <u>Liganden</u> 70
6.1.1	Benzoborolidine als Liganden 70
6.1.1.1	Ersatz von CO durch Erhitzen 70
6.1.1.2	Verdrängung von Acetonitril aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 71
6.1.1.3	Reaktionen am komplexierten Liganden 72
6.1.1.4	Dargestellte Benzoborolidintricarbonylchromkomplexe 73
6.1.2	Phenylborverbindungen als Liganden 75
6.2	<u>Eigenschaften und Reaktionen</u> 76
6.3	<u>Spektroskopische Untersuchungen</u> 78
6.3.1	NMR-Spektren 78
6.3.1.1	^{11}B -NMR-Daten und Diskussion 78
6.3.1.2	^1H -NMR-Untersuchungen 82
6.3.2	Diskussion der IR-Daten 85
6.3.3	Diskussion der Massenspektren einiger Tricarbonylchrom- komplexe 91
6.3.3.1	Vorbemerkungen 91

6.3.3.2	Diskussion und Vergleich	
7	<u>Experimenteller Teil</u>	103
7.1	<u>Versuchsbedingungen und Meßinstrumente</u>	103
7.2	<u>Ausgangsverbindungen</u>	104
7.2.1	Gekaufte Verbindungen	104
7.2.2	Nach Literaturvorschriften dargestellte Verbindungen	104
7.2.2.1	Borverbindungen	105
7.2.2.2	Silyl- und Stannylverbindungen	105
7.2.2.3	Stickstoff-, Arsen- und Schwefelverbindungen	106
7.2.2.4	Übergangsmetallverbindungen	106
7.3	<u>Neue Verbindungen</u>	106
7.4	<u>Angaben zu den Rechnungen</u>	123
7.4.1	Bindungswinkel und -längen	123
7.4.1.1	Dithiaborolane	123
7.4.1.2	Dithiaborolene	124
7.4.1.3	Übrige	124
8	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	125
8.1	<u>Derivate des 1.2.3.5-Tetramethyl-1.2.4-triaza-2,5-diboro-</u> <u>lidins</u>	125
8.2	<u>Untersuchungen an Benzoborolidinen</u>	126
8.3	<u>Dithiaborolene, Darstellung und spektroskopische Unter-</u> <u>suchungen</u>	126
8.4	<u>Übergangsmetallkomplexe arsenhaltiger Borverbindungen</u> ...	127
8.5	<u>Aretricarbonylchromkomplexe</u>	127
9	<u>Literatur und Hinweise</u>	129
	Dank	
	Lebenslauf	

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

Bu ^t	tert. Butyl
CT	charge transfer
DTO	1.2-Di-tert.-butyl glykol dithioäther
E	Element
EN	Elektronegativität
Et	Äthyl
Fp	Festpunkt
Glyme	Dimethylglykoläther
HV	Hochvakuum
Me	Methyl
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
Sdp	Siedepunkt
Sty	Styrol
TADBH	1.2.3.5-Tetramethyl-1.2.4-triazadiborolidin
THF	Tetrahydrofuran
WS	Wasserstrahl
δ	chemische Verschiebung
Δ	Änderung der chemischen Verschiebung

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Verwendung von Borverbindungen als Liganden in Komplexen der Übergangsmetalle findet immer stärker wachsendes Interesse. Nach der Blütezeit der Chemie der reinen Borwasserstoffe, der Darstellung von Boranaten der Hauptgruppen und Übergangsmetalle und der Synthese von Heteroboranan konzentriert sich derzeit das Interesse auf die Darstellung neuer Metalloborane¹ und Metallocarborane². Kaum ein Heft anorganischer Zeitschriften erscheint ohne die Mitteilung einer neuen Synthese oder Struktur derartiger Verbindungen, wobei zum Teil überraschende, neue Bauprinzipien gefunden werden, die das Verständnis für das Grenzgebiet zwischen der Chemie reiner Metallcluster und das reiner Polyborane vertiefen. (Die Systeme zeichnen sich nämlich dadurch aus, daß eine oder mehrere Ecken eines Boranpolyeders von Metallatomen besetzt sind, die untereinander und/oder mit mehreren Boratomen Vielzentrenbindungen ausbilden.)

Eine weitere Möglichkeit die Wechselwirkungen zwischen Bor und Übergangsmetallen zu studieren, besteht darin, geeignete, borhaltige π -Systeme zu synthetisieren und mit diesen Komplexe niederwertiger Übergangsmetalle darzustellen. Hierzu bietet sich eine Vielzahl von Molekülverbindungen an, z.B. solche mit B-N⁻³, B-P⁻⁴, B-As, B-O- und B-S^{-5,6} Gerüst. In allen diesen Beispielen ist Bor direkt an Atome mit freien Elektronenpaaren gebunden. Ebenso bieten sich die C-C-Mehrfachbindungen in Vinyl⁻⁷, Allyl-, Alkynyl- und Arylboranen⁸ zur Komplexierung an. Der Vorteil dieses kurz skizzierten Prinzips zur Synthese borhaltiger Übergangsmetallkomplexe gegenüber dem bisher bei der Darstellung von Metalloboranen angewandten ist, daß man in der Regel gezielt Verbindungen darstellen kann; ein Weg,

der in dieser Arbeit auch beschritten wurde.

Die Aufgabe der Arbeit bestand darin:

- a) geeignete borhaltige Ligandensysteme darzustellen
- b) diese spektroskopisch zu untersuchen
- c) Übergangsmetallkomplexe dieser Systeme zu synthetisieren und
- d) den wechselseitigen Einfluß zwischen Metall und Liganden insbesondere auf das Bor-Atom durch die Komplexierung festzustellen.

Als Liganden wurden 6 π -Elektronensysteme ins Auge gefaßt, um Halbsandwich- und Sandwichverbindungen darzustellen, bei denen dann eine besonders große Wechselwirkung zwischen Bor und Metall zu erwarten war, wenn das Bor selbst Ringglied des π -Systems, wie in Triazadiborolidinen und Dithiaborolenen, ist. In benzanellierten Borheterocyclen und Phenylborverbindungen sollte dagegen die Komplexierung vergleichsweise geringe Effekte hervorrufen.

2 4-substituierte 1.2.3.5-Tetramethyl-1.2.4-triazadiborolidine

Das B_2N_3 -Ringgerüst ist wegen der n-Elektronenpaare an den Stickstoffatomen als 6π -System (s.2.4) anzusehen. Da man einerseits π -Komplexe durch Ligandenverdrängung (s.z.B. Lit.3), andererseits aber auch durch Umlagerung von σ^- in π -Komplexe (s.Lit.96) darstellen kann, wurden zunächst in 4-Stellung substituierte Triazadiborolidine synthetisiert.

2.1 Darstellung

Für die Synthese verschiedener, in 4-Stellung metallsubstituierter Tetramethyltriazadiborolidine (TADB) sind von vornherein zwei Wege denkbar. Entweder man synthetisiert zunächst den 4-H-Fünfring⁹ (TADBH) und ersetzt das acide Proton durch andere Reste, oder man führt im Lauf der Ringsynthese direkt ein substituiertes N-Atom in die 4-Position ein, so wie es beispielsweise bei der N-Methylverbindung erfolgreich durchgeführt wurde⁹. Das setzt allerdings voraus (s.2.1.3), daß die Element-N-Bindung im Lauf der Reaktion nicht selbst angegriffen wird.

Den Ersatz des H-Atoms im TADBH durch andere Gruppen kann man seinerseits auf verschiedenen Wegen durchführen, die nachfolgend im einzelnen behandelt werden sollen.

2.1.1 Metallierung

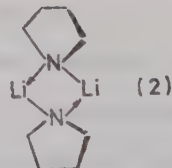
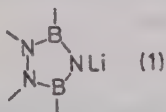
Wie erwähnt, ist das H-Atom des TADBH in 4-Position acid, so daß es sich leicht mit Hilfe von Metallalkylen ersetzen läßt¹⁰ (s.Gl. 2/1). Dafür kommen wegen ihrer günstigen Eigenschaften (Reaktivität, Stabilität und Zugänglichkeit) hauptsächlich Lithiumorganyle in Frage.



2.1.1.1 TADB-Li Darstellung und Eigenschaften

Schon 1969 metallierten Nöth und Regnet¹⁰ 1.2-Dimethyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazadiborolidin mit Methyllithium und führten weitere Umsetzungen mit dem lithiierten Produkt durch. Wie sich bei späteren Versuchen¹¹ jedoch zeigte, ist die Metallierung mit Lithiummethyl nur bei der 3.5-Diphenylverbindung in brauchbaren Ausbeuten möglich. Beim Übergang zur analogen Dimethylverbindung überwiegt die B-N-Bindungsspaltung. Man erhält TADBLi nur in Ausbeuten von 30%. Deshalb wurde schon von Nölle das viel sperrigere t-Butyllithium eingesetzt, wodurch sich der nucleophile Angriff des Carbanions am Bor weitgehend zurückdrängen ließ. In der vorliegenden Arbeit wurde die Lithiierung ausschließlich mit t-Butyllithium in Pentan als Lösungsmittel bei -78°C durchgeführt und das TADBLi ohne weitere Isolierung umgesetzt. Dies ist jedoch nicht in allen Fällen günstig.

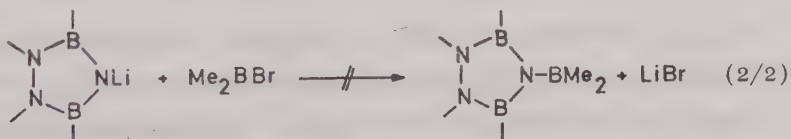
Lithium hat die Tendenz, hohe Koordinationszahlen (bis 4) zu erreichen. In Pentan, dem benutzten Lösungsmittel, wird das TADBLi deshalb mit Sicherheit nicht monomer (1) vorliegen, sondern zumindest dimer (2) sein, was zur Folge hat, daß der Angriff eines Elektrophils in 4-Stellung stark gehindert ist.



Des weiteren muß man davon ausgehen, daß die negative Ladung nicht in der 4-Position lokalisiert ist, sondern induktiv auch Ladungsdichte zum 1- und 2-N-Atom hin verschoben wird - das sp^2 -Orbital am 4-N-Atom ist in (1) ja orthogonal zur π -Wolke.

Aus diesen Überlegungen heraus kann man erwarten, daß ein Elektrophil nicht nur in 4-, sondern auch in 1- und 2-Stellung angreifen wird. Die Produktbildung wird dann umso weniger spezifisch verlaufen, je reaktiver das eingesetzte Elektrophil ist. Das bedeutet, daß man im Reaktionsgemisch große Anteile von Spaltprodukten findet (NN und BN).

Die Umsetzung des TADBLi mit Dimethylbromboran zum Pseudotriborylamin (s.Gl. 2/2) stellte sich deswegen als sehr ungünstig heraus.



Ebensowenig erfolgreich war die analoge Umsetzung mit Phenylquecksilberchlorid, um die phenylquecksilbersubstituierte Verbindung zu erhalten; wogegen sich die Trimethylstannyl- und die Triphenylphosphingoldverbindung auf diesem Weg darstellen ließen. Für die Darstellung einer Organylquecksilberverbindung (TADB HgR) mußte deswegen eine andere Darstellungsmethode gefunden werden.

2.1.2 Umaminierung

Eine elegante Methode zur Darstellung von Element-Stickstoffverbindungen ist die Umaminierung. In der Regel kann man sie unter sehr schonenden Bedingungen mit hohen Ausbeuten durchführen. Da es eine Gleichgewichtsreaktion ist (s.Gl. 2/3), muß man entweder den einen Reaktionspartner in großem Überschuß zugeben oder, was noch günstiger ist, das entstehende Amin aus dem Gleichgewicht entfernen.



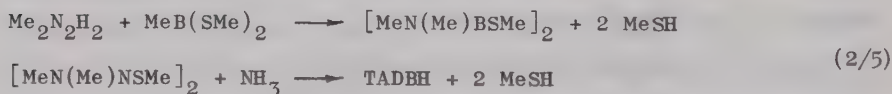
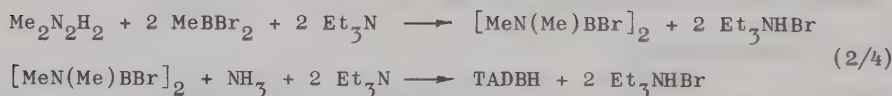
2.1.2.1 Reaktion von Bistrimethylsilylamino(methyl)quecksilber mit TADBH

Die hohe thermische Stabilität von Organo(bistrimethylsilylamino)-quecksilberverbindungen und ihre leichte Zugänglichkeit¹³ legten den Gedanken an einen Austausch der Bis(trimethylsilyl)aminogruppe gegen den TADB-Rest nahe. Die Reaktion verläuft beim Einsatz der entsprechenden Methylquecksilberverbindung glatt und in Anbetracht der Thermolabilität des Produkts mit guten Ausbeuten (~50%). Nebenprodukte konnten nicht gefunden werden.

2.1.2.2 Umsetzung von TADBH mit Dimethylamino(dimethyl)arsin

Nicht in jedem Fall führt die Umaminierung zum Erfolg. So war etwa bei der Umsetzung von Dimethylamino(dimethyl)arsin mit TADBH bis 80°C keine Dimethylaminentwicklung zu beobachten. Beim Erhitzen auf 120°C ließen sich im ¹H-NMR-Spektrum neben den beiden Ausgangsverbindungen nur nicht identifizierte Zersetzungsprodukte nachweisen.

2.1.3 Direkte Synthese



Die Darstellung des Triazadiborinsystems ist nach den beiden oben schematisch durch die Gleichungen (2/4) und (2/5) angegebenen Methoden im "Eintopfverfahren" möglich. Wie sich herausstellte, kann man bei (2/5) z.B. auch primäre Amine anstelle von Ammoniak einsetzen⁹. Man erhält dann auf einfache Weise die entsprechend substitu-

ierten Fünfringe. Da monosilylierte bzw. -stannylierte Amine¹⁴ jedoch nicht stabil sind, sie bilden spontan die disilylierten bzw. die tristannylierten Amine, ist das Verfahren nicht ohne weiteres übertragbar. Andererseits ist die Sn-N-Bindung der Azanspaltung¹⁵ mit Borhalogeniden zugänglich, so daß die Synthese des 4-stannylierten Triazadiborolidins nach (2/4) aussichtsreich erschien, indem man den Ammoniak durch Tris(trimethylstannyl)amin ersetzt (Gl. 2/6).



Anstelle des gewünschten TADBSnMe₃ wurde aber nur ein polymerer Feststoff erhalten, der sich wahrscheinlich dadurch bildet, daß das im Überschuß vorliegende bisborylierte Hydrazin auch mit der dritten Sn-N-Bindung reagiert⁹⁷.

2.1.4 Weitere Möglichkeiten

Es wäre verwunderlich (und ein schlechtes Zeichen), wenn beim Zusammenfassen der Ergebnisse nicht neue Ideen auftauchten. Einige, nicht realisierte, seien hier in Form von Reaktionsgleichungen skizziert:



2.2 Eigenschaften der 4-metallierten Triazadiborolidine

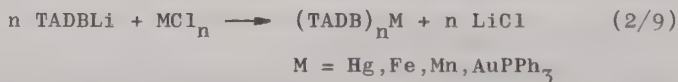
2.2.1 Vorbemerkungen

Ein Charakteristikum der Übergangsmetallamide¹⁹ ist die Labilität der M-N-Bindung. Und zwar wird sie nicht nur leicht durch OH-Verbindungen unter Freisetzen des Amins gespalten, sondern auch Ener-

giezufuhr (Wärme und/oder Licht) löst Redoxprozesse aus, die beispielsweise die Abscheidung von elementarem Metall zur Folge haben. Von überraschender Stabilität sind allerdings die Übergangsmetallverbindungen des Hexamethyldisilazans²⁰. Wenn der Ersatz organischer Reste am Stickstoff in Übergangsmetallamiden durch R_3Si -Gruppen allein aufgrund von π -Rückbindungseffekten eine derart drastische Steigerung der Stabilität zur Folge hat, könnte man ähnliches für Metaldiborylamide erwarten, da die B-N-Bindung bekannterweise einen hohen Doppelbindungsanteil aufweist.

2.2.2 Diborylamide von Übergangsmetallen

Die Reindarstellung der durch Doppelumsetzung (Gl. 2/9) gewonnenen Übergangsmetalltriazadiborinylverbindungen bereitet erhebliche Schwierigkeiten



Das ist nur zum geringsten Teil auf die Bildung von Nebenprodukten während der Darstellung zurückzuführen. Viel gravierender ist ihre thermische und photolytische Instabilität, die der von Übergangsmetalldiorganylamiden vergleichbar ist. Aus diesem Grund entzogen sich die meisten der dargestellten Verbindungen auch hartnäckig den Versuchen, sie vollständig zu charakterisieren. Am einfachsten war in diesem Zusammenhang die NMR-Analyse, da sich frisch hergestellte Proben in kurzer Zeit ohne übermäßigen Aufwand vermessen lassen. Es gelingt dabei sogar die Messung vor der Abscheidung paramagnetischer Verbindungen durchzuführen. Die Aufnahme von IR- und Massenspektren ist zwar auch in kurzer Zeit möglich, doch leidet die Interpretierbarkeit der Spektren schon bei geringen Verunreinigungen oft sehr stark. Elementaranalysen sind bei diesen Voraussetzungen kaum mehr zu erhalten.

(TADB)₂-Eisen, (TADB)₂-Quecksilber wie auch TADB-Methylquecksilber - die Mangan(II)-Verbindung verhält sich nach einem probeweise durchgeführten Versuch wie die Eisen(II)-Verbindung - zerfallen schon bei tiefen Temperaturen (<-10°C) unter Metallabscheidung. Nur TADB-Methylquecksilber konnte bei -20°C etwa zwei Monate lang aufbewahrt werden.

Überraschenderweise ist (TADB)₂-Eisen in Substanz instabiler als seine tiefbraunen Benzollösungen, aus denen man es in fast farblosen Kristallen isolieren kann. Die THF-Lösungen von TADB-Triphenylphosphingold, das die stabilste der dargestellten Schwermetallverbindungen ist, sind ebenfalls tiefbraun gefärbt und das Amid läßt sich daraus als nur geringfügig gefärbtes Pulver isolieren.

2.3 Spektroskopische Untersuchungen

2.3.1 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.3.1.1 ¹¹B-NMR-Daten

Tabelle 2/1 ¹¹B-NMR-Werte 4-substituierter Triazadiborolidine

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ^{a)}	Lösungsmittel
-	TADBH ^{9,21}	-30.6	C ₆ H ₆
-	TADBMe ^{9,21}	-31.4	CH ₂ Cl ₂
2/I	TADBSnMe ₃	-32.4	C ₆ H ₆
2/II	TADBHgMe	-32.6	C ₆ H ₆
2/III	TADBA ₂ Me ₂	-31.8	C ₆ H ₆
2/IV	(TADB)BMe ₂ ^{b)}	-32.4 u. -61.5	C ₅ H ₁₂
2/V	(TADB) ₂ Hg	-32.1	C ₆ H ₆
2/VI	(TADB) ₂ Fe	-28.5	C ₆ H ₆
2/VII	TADBAuPPh ₃	-33.9	THF
-	(TADB) ₂ Mn ^{b)}	-28.6	CH ₂ Cl ₂

a) BF₃OEt₂ externer Standard; b) nicht in Substanz isoliert

Wie man der Tab. 2/1 entnehmen kann, wirkt sich die Metallierung in 4-Stellung nur sehr wenig auf die chem. Verschiebung der Bor-Atome im Ring aus. Die Unterschiede fallen noch weniger ins Gewicht, wenn man die Größe des Meßfehlers von ± 0.5 ppm mit einbezieht und das Pentamethyltriazadiborolidin als Bezugssubstanz wählt. Betrachtet man jedoch das HOMO des Fünfrings²¹(S.191), überrascht dieses Ergebnis nicht, denn das Orbital hat am Aminstickstoff einen Knoten. Da die Änderung der chem. Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals direkt der π -Elektronendichte am Bor-Atom proportional ist²², sollte ein Wechsel des Substituenten in 4-Stellung störungstheoretisch²³ nur eine geringe Verschiebung des ^{11}B -NMR-Wertes zur Folge haben. Die Änderungen in der chem. Verschiebung für $(\text{TADB})_2\text{Fe}$ und $(\text{TADB})_2$ -Mangan sind allerdings schon etwas zu groß, um durch Anisotropieeffekte erklärt werden zu können. Außerdem weisen beide Verbindungen denselben Wert auf. Für das Vorliegen einer Sandwichstruktur erscheinen die Änderungen von 3 bis 4 ppm allerdings recht klein. Die Abschirmungsgewinne betragen in solchen Fällen^{6,24} bis zu 50 ppm. Im Hinblick darauf, daß weitere Daten fehlen (z.B. Röntgenstrukturanalyse), scheint sinnvoll die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte auf Assoziationsphänomene oder einen paramagnetischen shift zurückzuführen.

Die Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von 2/VII ist mit 2.5 ppm größer als die anderen beobachteten Werte. Ob die Phenylgruppen der linearen PAuN-Einheit die Verringerung der Abschirmung bewirken, ist ungewiß. Die Synthese einer Verbindung mit anderen Phosphinliganden (oder eine Strukturanalyse) könnten zur Klärung dieser Frage beitragen.

Tabelle 2/2		¹ H-NMR-Werte	4-substituierter Triazadiborolidine	Lösungsmittel
Verbindung	¹ H [ppm] ^{a)}			
TADBH ²¹	0.31 (CH ₃ B);	3.01 (CH ₃ N ₂);	4.60 (HN)	CH ₂ Cl ₂
"	0.39	; 2.83	;	C ₆ H ₆
TADMe ²¹	0.32	; 3.02	; 2.80 (CH ₃ N)	CH ₂ Cl ₂
TADBHgMe	0.40	; 2.90	; 0.31 (CH ₃ Hg) J _{CH₃Hg} :150[Hz]	C ₆ H ₆
TADBSMe ₂	0.45	; 3.06	; 1.25 (CH ₃ As)	CH ₂ Cl ₂
"	0.53	; 2.80	; 1.17	C ₆ H ₆
TADBAuPPh ₃	0.28	; 2.90	; 7.40 (PhP)	THF
TADBSMe ₃	0.43	; 2.91	; 0.25 (CH ₃ Sn)	C ₆ H ₆
(TADB) ₂ Hg	0.44	; 2.90	J _{CH₃Sn} 117 : 54[Hz]; J _{CH₃Sn} 119:51.5[Hz]	C ₆ H ₆
(TADB) ₂ Fe	0.38	; 2.80		C ₆ H ₆
(TADB)BMe ₂ ^{b)}	0.36	; 2.85	; 1.00 ((CH ₃) ₂ B)	C ₆ H ₆

a) Standard 1TMS, Tieffeld pos.Vorzeichen

b) nicht in Substanz isoliert

Die Änderung der chem. Verschiebung der Bor-Methyl- bzw. der Hydrazin-Methyl-Protonensignale hält sich wie erwartet (s.Tab.2/2) in sehr engen Grenzen, wenn man den Fünfring in 4-Stellung verschieden substituiert. Die Änderungen sind sogar geringer als die, die durch einen Lösungsmittelwechsel hervorgerufen werden (0.08 ppm für CH_3B beim Übergang von CH_2Cl_2 auf C_6H_6 und 0.16 ppm für CH_3N_2). Da die Werte alle im Erwartungsbereich liegen, erscheint ihre ausführliche Diskussion bei den geringen Abweichungen nicht sinnvoll.

2.3.2 IR-spektroskopische Untersuchungen

Beim Ersatz des H-Atoms von TADBH verschwinden erwartungsgemäß die ν - und δ -NH-Schwingungen im IR-Spektrum. Aus Tab. 2/3 kann man entnehmen, daß die Änderungen sehr geringfügig sind: Dies gilt für die Lage der Banden, ebenso für ihre Strukturierung und Intensität. Beim Nebeneinanderlegen der Originalspektren macht sich das eher bemerkbar als es der Wertetabelle 2/3 zu entnehmen ist. Zwar gibt es im finger-print-Gebiet Veränderungen, die jedoch mit den vorhandenen Daten nicht interpretierbar sind.

2.4 Versuche zur Darstellung von π -Komplexen

Das Ringgerüst des Tetramethyl-1.2.5.3,4-triazadiborolidins ist iso- π -elektronisch zum Cyclopentadienidanion, d.h. es verfügt über sechs π -Elektronen. Da es einerseits eine kaum mehr zu überschauende Vielzahl von π -Cyclopentadienylkomplexen gibt und andererseits die Darstellung von verschiedenen Borazinchromtricarbonylkomplexen^{3,25} gelang, den Analoga zu Benzolchromtricarbonylverbindungen, schien es aussichtsreich, die Synthese von π -TADB-Komplexen null- oder niederwertiger Übergangsmetalle zu versuchen.

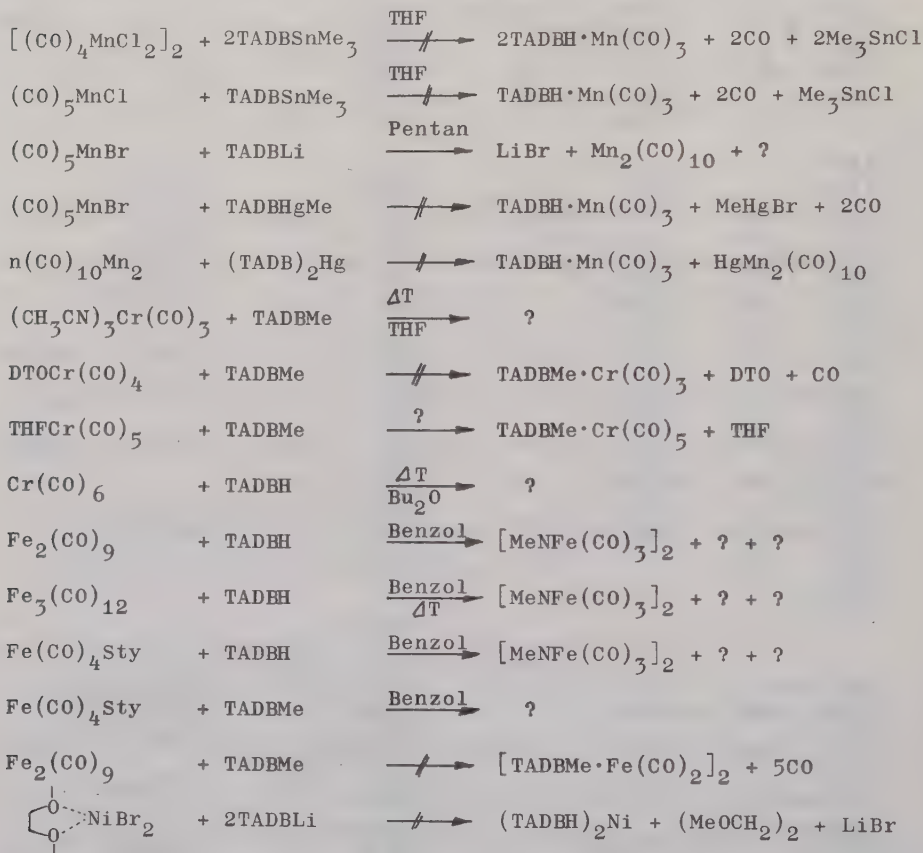
Tabelle 2/3 IR-Daten von 2/II, 2/V, 2/VI und TADBH^{a)}

TADBH	(TADB) ₂ Hg	(TADB) ₂ Fe	(TADB)HgMe
3498 m scharf			
3450 w-m			
3125 w b			
2980 s-m	2982 w-m scharf	2980 w-m	2985 m scharf
2930 s	2920 m	~2960 sh	~2950 sh
~2910 s sh	2899 m	2930 s-m	2913 s
~2870 s-m sh	~2860 sh	2903 s	~2840 sh
	~2835 sh	~2860 sh	2785 w
	2788 w	~2790 sh	
1492 s	1489 m-s	1481 s-m	1484 m-s
1440 s	~1480 sh	1443 s	1464 w
1390 ss b	1430 m-s	~1425 sh	~1440 sh
~1365 sh	1425 w-m	1382 s	1385 s
1352 ss	~1400 sh	1365 s	1340 ss
~1335 sh	1386 s	1315 ss	1325 ss
~1325 sh	1345 s	~1305 sh	1316 ss
~1305 sh	1325 s		
~1285 sh	1310 s	1273 s	1261 m scharf
1260 s-m	~1275 sh	1255 ss	1253 ss
1240 m	~1265 sh	~1225 sh	~1230 sh
~1225 sh	1256 s	1208 s	
~1220 sh	~1252 sh	~1180 sh	1191 w scharf
1189 vw	1220 m	1172 s	
~1140 sh	~1125 sh	1126 w-m	
1119 m	1115 w	1111 m scharf	1115 vw
1076 w b	1075 vw b	1066 w	1078 vw b
~1015 sh	1065 vw b	1056 w	
~995 sh			
975 w	975 m		
938 vw		941 vw	
890 m-s		883 m-s	883 w-m
~815 sh		863 m	863 w-m
787 vw		829 m-s	796 m
~745 sh	752 w	749 w-m scharf	
739 w	705 vw	~715 sh	706 w
714 vw		705 w	
685 vw		689 w-m	
631 m	630 vw	639 w	630 vw
~550 sh		598 m-s	
545 m scharf	546 w-m	~575 sh	
530 vw	530 vw	569 w	560 m scharf
508 vw	507 w	555 vw	555 w-m
458 vw		523 w	547 m scharf
	295 w	~510 sh	
		375 m	
		266 w	

a) aufgenommen Nujol/Hostaflon Emulsion

2.4.1 Eingeschlagene Darstellungswege

Es wurden eine ganze Reihe Synthesewege eingeschlagen, um die gewünschten Verbindungen zu erhalten. Sie führten in keinem Fall zum erhofften Resultat und seien deswegen nachfolgend nur in Form von Reaktionsgleichungen skizziert:



Die Bilanz der Versuche ist nicht ermutigend, da kein einziger π -Komplex des TADB-Systems isoliert werden konnte. Entweder waren nur Zersetzungsprodukte zu isolieren, oder die Ausgangsverbindungen

wurden zurückerhalten. Bei den Umsetzungen, bei denen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung ein Fragezeichen steht, fielen die Produkte in so geringen Mengen an, daß sie weder gereinigt noch spektroskopisch identifiziert werden konnten.

Nur in einem Fall gelang die Isolierung und Identifizierung eines allerdings bor-freien Produkts, das in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von TADBH mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ anfiel. Wie sich aus der Analyse seines Massenspektrums im Verein mit Zahl und Lage der ν_{CO} -Schwingungen im IR-Spektrum ergibt, handelt es sich bei den orangefarbenen Nadeln um den bekannten Komplex des Dimethyldiimins mit zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten, $[\text{MeNFe}(\text{CO})_3]_2$ ²⁶. Über den Verbleib des Bors aus dem TADBH ist nichts bekannt. Deswegen kann über den möglichen Mechanismus der Bildung von $[\text{MeNFe}(\text{CO})_3]_2$ nicht einmal spekuliert werden.

3 Benzoborolane und -borolidine

3.1 Allgemeines

Synthese, Chemie und spektroskopische Eigenschaften borhaltiger Heterocyclen sind eingehend und unter den verschiedensten Aspekten untersucht worden²⁷. M.S.Dewar befaßte sich z.B. eingehend mit der Frage der Aromatizität von benzannellierten, 10π -Elektronen-Bor-Heterocyclen²⁸. Trotz der Vielzahl von Untersuchungen wurden einige einfache Vertreter dieser Verbindungsklasse noch nicht beschrieben, insbesondere keine Versuche zum komplexchemischen Verhalten der hier betrachteten Benzoborolane und -borolidine. Dabei bietet die Komplexierung dieser Systeme die Möglichkeit zu entscheiden, inwieweit sie tatsächlich pseudoaromatische π -Elektronensysteme darstellen, das heißt, ob nur der Benzoring oder auch der Heterocyclus komplexiert wird (s.Abb.3/1, Möglichkeit a oder b), und erlaubt damit auch eine Aussage über die relative π -Basizität der einzelnen Cyclen.

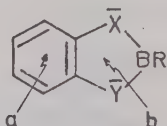
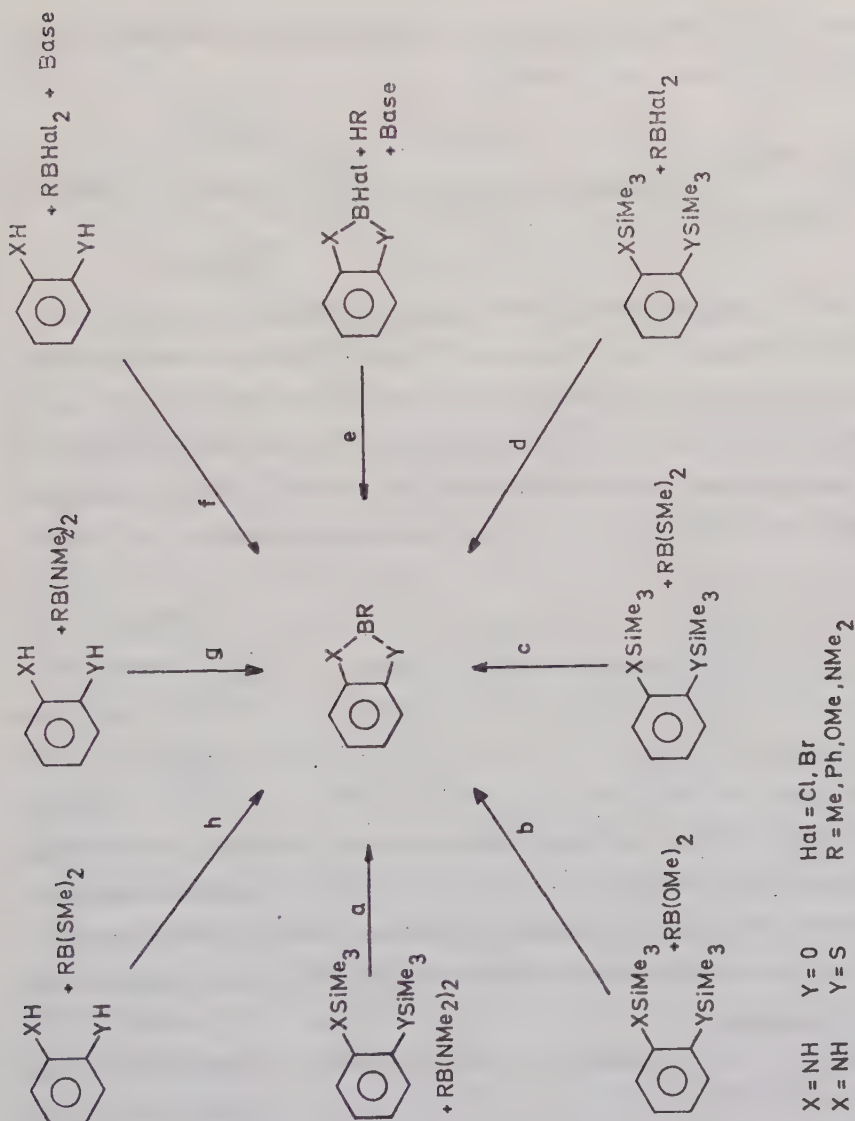


Abbildung 3/1 Komplexierungsmöglichkeiten in Benzoborolanen

3.2 Synthese von Benzoborolanen und -borolidinen

Die hohe Bildungstendenz der in diesem Zusammenhang dargestellten Fünfringsysteme (Abb. 3/1) läßt eine große Vielfalt von Synthesemöglichkeiten zu (s.Schema 3/1). Neuartig sind dabei die Wege a-c. Beim Versuch, die Verbindung 3/I darzustellen (s.Gleichung 3/1),



Schema 3/1 Darstellungsmöglichkeiten für benzannelierte Dioxa- und Dithiababorolane und Diazaborolidine

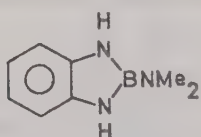
Es sind nur die eingeschlagenen Synthesewege abgebildet. Nicht alle durch Permutation von X, Y und R möglichen Verbindungen wurden synthetisiert.

$\text{X} = \text{Y} = \text{NH}$
 $\text{X} = \text{Y} = \text{NMe}$
 $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$
 $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$

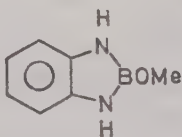
wurde ein Produkt isoliert, das laut ^1H -NMR-Spektrum keine Trimethylsilylgruppen mehr enthält.



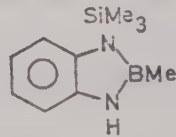
Die Analyse des Massenspektrums im Zusammenhang mit den C,H,N-Analysenwerten und den NMR-Daten (^1H und ^{11}B) ergab, daß es sich bei dem Produkt um die schon von Niedenzu²⁹ beschriebene Verbindung 3/II handelt, die rein zu isolieren auf dem in der Literatur beschriebenen Weg nicht möglich war, da das Reaktionsprodukt immer schon höher kondensierte Verbindungen enthielt.



(3/II)



(3/III)



(3/IV)

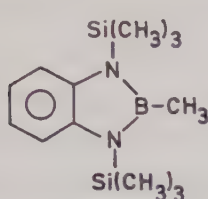
3.2.1 Darstellung von Benzoborolidinen via Silylgruppenübertragung

Da dieser Reaktionstyp (s.Gl. 3/2) allgemein anwendbar erschien, wurden Umsetzungen mit anderen Borkomponenten durchgeführt, und zwar mit Borsäuretrimethylester und Bis(methylmercapto)methylboran.

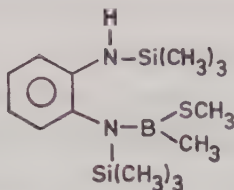


Im Fall des Borsäureesters resultiert Verbindung 3/III, während die Umsetzung mit Bis(methylmercapto)methylboran wesentlich komplexer verläuft. Man kann in diesem Fall im Reaktionsgemisch 3/IV, 3/V

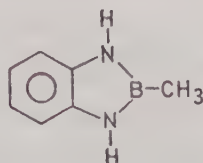
und 3/VI massen- und ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, nicht hingegen 3/VII.



(3/V)

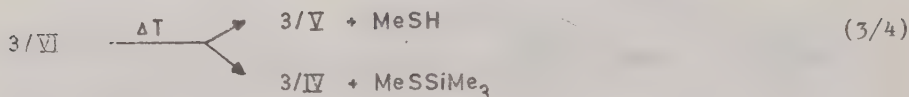


(3/VI)



(3/VII)

Beim Vergleich der Produkte und Ausbeuten dieser Reaktionen läßt sich ein eindeutiger Trend feststellen, der als Folge der Abnahme der Stabilität der Si-Y-Bindung ($\text{Si-O} > \text{Si-N} > \text{Si-S}$) und der Zunahme der Säurestärke der Säure HY ($\text{HNR}_2 > \text{HOR} > \text{HSR}$) anzusehen ist. Und zwar hat man ein Ausbeuteoptimum, wenn man Tris(dimethylamino)-boran als Borkomponente einsetzt, 53% von 3/II, während man von 3/III nur mehr 35% erhält, und die Umsetzung mit Bis(methylmercapto)methylboran unter den gleichen Bedingungen (siedendes CH_2Cl_2) das schon erwähnte Gemisch aus 3/IV, 3/V und 3/VI ergibt. Führt man die letzte Reaktion jedoch anders, indem man die Ausgangsverbindungen zunächst eine Stunde in CH_2Cl_2 rückflußkocht, dann das Lösungsmittel, Tetramethylsilthian und Methylmercaptan abdestilliert und den Rückstand 20 min lang auf 160°C erhitzt, erhält man 3/IV neben etwas o-Phenylendiamin als Hauptprodukt (90%). Anhand dieser Fakten läßt sich der Reaktionsverlauf vereinfacht gemäß den Gleichungen 3/3 bis 3/5 darstellen, auf deren Grundlage sich das unterschiedliche Reaktionsverhalten der verschiedenen, eingesetzten Borkomponenten erklären läßt. Die Konsequenzen der beiden im folgenden angeführten Abstufungen (Stabilität der Si-Y-Bindung und Säurestärke von HY) sind aufgrund dieses Gleichungssystems leicht zu überschauen. Außerdem muß man die unterschiedliche Lewis-



acidität der eingesetzten Borverbindungen berücksichtigen. Sie ist für den Primärschritt im Reaktionsablauf entscheidend.

(a) Lewisacidität der Borkomponente

Die Lewisacidität der Borverbindungen nimmt vom MeB(SMe)_2 über B(OMe)_3 zum $\text{B(NMe}_2)_3$ hin stark ab. Deswegen erfolgt der erste Angriff der Stickstoff- und der Sauerstoffverbindung nicht, indem sich ein Addukt zwischen Bor und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-Phenylendiamins bildet - das ist aus sterischen Gründen sehr ungünstig - sondern indem die Borverbindung als Base fungiert und ein Addukt mit dem Silicium bildet, das unter Abspaltung von Silazan bzw. Siloxan weiterreagiert. Im Gegensatz hierzu bildet sich bei Umsetzung mit MeB(SMe)_2 wahrscheinlich im ersten Schritt das Amin-Boran als Folge der erhöhten Lewisacidität, das unter Methylmercaptanabspaltung zu 3/VI weiterreagiert. Diese Überlegungen werden dadurch gestützt, daß man bei dieser Umsetzung 3/VI nicht aber 3/VII findet. Ebenso spricht das Fehlen einer zu 3/IV analogen Verbindung in den ersten beiden Umsetzungen für diese Argumentation.

(b) Stärke der Si-Y-Bindung

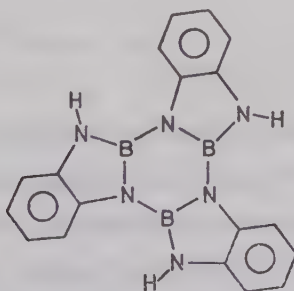
Der Unterschied in der Bindungsstärke der neugebildeten Silicium-

verbindung ist vor allem für den zweiten Reaktionsschritt entscheidend. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{B}(\text{OMe})_3$ reagieren eindeutig unter Abspaltung von Silazan bzw. Siloxan zu 3/II bzw. 3/III. Dieser Schritt wird von der Ausbildung einer starken Si-Y-Bindung und der sterischen Entlastung des Moleküls begünstigt. Die geringere Festigkeit der Si-S-Bindung hat zur Folge, daß Methylmercaptanabspaltung als Konkurrenzreaktion zur Bildung von 3/IV ablaufen kann. Dabei entsteht 3/V.

(c) Säurestärke von Me_2NH , MeOH und MeSH

In der angegebenen Reihenfolge nimmt die Protonenacidität der Verbindungen zu. Das hat zwei Konsequenzen für das Reaktionsgeschehen. Erstens kann das freigesetzte Methylmercaptan in einer Nebenreaktion (s.Gl. 3/5) die Si-N-Bindung spalten. (Diese Reaktion benutzt man z.B. bei der Darstellung von Hexamethyldisilthian.)

Zweitens kondensiert die Verbindung 3/III rascher zum benzannellierten Borazin (3/VIII) unter Austritt von MeOH als 3/II, was sich in den unterschiedlichen Ausbeuten von 3/II und 3/III zeigt. Allerdings muß hier darauf hingewiesen werden, daß 3/III eine stärkere Lewisäure als 3/II ist und aus diesem Grund die Bildung von 3/VIII auch leichter ablaufen sollte.



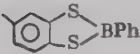
(3/VIII)

3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.1 NMR-Untersuchungen

3.3.1.1 ^{11}B -NMR-Daten

Tabelle 3/1 ^{11}B -NMR-Daten von Benzodiazaborolidinen, -oxazaborolanen, -thiazaborolanen, -dioxaborolanen und -dithiaborolanen

X	Y	R	$^{11}\text{B}[\text{ppm}]^a$	$\frac{h1}{2} [\text{Hz}]$	LM
NH	NH	Ph	-29.3	107	CH_2Cl_2
NH	NH	Me	-30.7	89	CH_2Cl_2
NH	NH	NMe_2	-25.0	134	CH_2Cl_2
NH	NH	OMe	-25.0	79	CH_2Cl_2
NMe	NMe	Ph	-29.4	137	CH_2Cl_2
NMe	NMe	Me	-31.1	135	CH_2Cl_2
NMe	NMe	OMe	-23.0	86	CH_2Cl_2
NMe	NMe	Cl	-25.5	68	CH_2Cl_2
NH	NSiMe_3	Me	-33.3	178	CH_2Cl_2
NH	O	Ph	-32.4	191	CH_2Cl_2
NH	O	Me	-34.4	104	CH_2Cl_2
NH	S	Me	-44.7	127	CH_2Cl_2
O	O	Cl	-29.0	39	CH_2Cl_2
O	O	NMe_2	-25.9	97	CH_2Cl_2
			-59.8	215	CH_2Cl_2
— " — Me			-62.2	120	CH_2Cl_2
— " — Br			-52.3	45	CH_2Cl_2

a) Standard BF_3OEt_2 extern

Der Tab. 3/1 ist zu entnehmen, daß die chemischen Verschiebungen der ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen im erwarteten Bereich liegen^{18,30,31}. Einige Trends sollen jedoch hier festgehalten werden, wobei vorläufig auf die Diskussion der Benzodithiaborolane verzichtet wird. Sie erfolgt im Zusammenhang mit der Beschreibung der Dithiaborolane (s.4.2.1).

1) Die Benzannellierung hat zur Folge, daß die ^{11}B -NMR-Signale im Vergleich zu den einfachen, fünfgliedrigen Heterocyclen³¹ um 1-2 ppm zu höherem Feld verschoben werden. Das bedeutet, daß die Anellierung des aromatischen Kerns zusätzliche π -Elektronendichte in den Heterocyclen einbringt²². Nur im Fall von $X = Y = \text{O}$ und $R = \text{NMe}_2$ ist ein Abschirmungsverlust von 1.2 ppm zu beobachten. Das hängt offenbar damit zusammen, daß die C-C-Bindung in Benzodioxaborolan kürzer ist als im Dioxaborolan (s.2).

2) Erwartet man normalerweise das ^{11}B -NMR-Resonanzsignal für $(\text{RO})_2\text{BR}'$ -Verbindungen bei höherem Feld als das von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BR}'$ -Verbindungen, muß man für den Fall der hier betrachteten fünfgliedrigen Heterocyclen das Gegenteil feststellen. Das gilt sowohl für die benzannellierten Systeme, wie auch für die nicht annellierten. Der Grund dafür scheint eindeutig in den sterischen Verhältnissen zu liegen, denn im Sechsring beobachtet man schon wieder "normales" Verhalten. Auch führt eine exocyclische Substitution am B-Atom durch OR zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung als durch NR_2 . Anscheinend erlauben die sterischen Gegebenheiten im Fünfring eine bessere Überlappung der n-Orbitale am Stickstoff mit dem p_z -Orbital am Bor als dies im Fall von Sauerstoff möglich ist. Es ist zu vermuten, daß zwischen den beiden zu n_z orthogonalen n-Orbitalen eine antibindende Wechselwirkung besteht, die so groß ist, daß sie aus der Ringebene herausgedrückt werden. Das hat wegen der Orthogonalitätsbedingung für die Orbitale zur Folge, daß auch die Ebene der n_z -Orbitale am Sauerstoff, die mit dem p_z -Orbital am Bor wechselwirken, gedreht wird, so daß eine weniger gute Überlappung und damit eine Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals resultiert. (Die Diskussion stellt eine Anwendung der Regeln von Gillespie und Nyholm³² dar. Abb. 3/2 soll diesen Sachverhalt

verdeutlichen.



Abbildung 3/2 Wechselwirkung der n-Orbitale am Sauerstoff in 1.3-Dioxaborolanen

3) Vergleicht man die NH- mit den NMe-Verbindungen, kann man feststellen, daß die Methylierung des Ringstickstoffs eine Tieffeldverschiebung zur Folge hat, wenn sich am Bor eine Methylgruppe befindet. Ist der Substituent am Bor dagegen Ph oder OMe, beobachtet man keine oder eine Hochfeldverschiebung, weil die zur π -Rückbindung fähigen Reste den -I-Effekt der CH_3 -Gruppe (im Vergleich zum H-Atom) leicht kompensieren können.

3.3.1.2 ^1H -NMR-Untersuchungen

Die ^1H -NMR-Daten sind der Vollständigkeit halber in Tab. 3/2 aufgelistet. Da die Untersuchungen nicht unter dem Aspekt der ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurden, hat die Aufzählung Lücken. Auf die Konzentrationsabhängigkeit von $\delta^1\text{H}$ wurde keine Rücksicht genommen. Deswegen scheint hier eine ausführliche Diskussion nicht angebracht zu sein. Ein Trend zeichnet sich allerdings deutlich ab, nämlich die zunehmende Tieffeldverschiebung des Bormethylsignals, wenn man die Ringglieder N,N durch N,O dann N,S und schließlich S,S ersetzt. Möglicherweise ist dies eine Folge der zunehmenden π -Akzeptorstärke des Bors.

¹H-NMR-Daten der Verbindungen aus Tab. 3/1

X	Y	R	δ- ¹ H [ppm] ^a	Lösungsmittel
NH	NH	Ph	ArH und Ph : 7.8, 7.45 u. 7.0	CH ₂ Cl ₂
NH	NH	Me	ArH : 6.88; B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.61	CH ₂ Cl ₂
NH	NH	NMe ₂	ArH : 6.74; N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 2.65	CH ₂ Cl ₂
NH	NH	OMe	ArH : 6.8; O $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.72	CH ₂ Cl ₂
NMe	NMe	Ph	ArH : 7.47; Ph : 7.04 u. N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.32	CH ₂ Cl ₂
NMe	NMe	Me	ArH : 6.89; N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.27 u. B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.61	CH ₂ Cl ₂
NMe	NMe	OMe	ArH : 6.85; O $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.96 u. N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.19	CH ₂ Cl ₂
NMe	NMe	Cl	ArH : 6.93; N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 3.19	CH ₂ Cl ₂
NH	NSiMe ₃	Me	ArH : 6.82; B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.6 u. Si $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.38	CH ₂ Cl ₂
NH	O	Ph	ArH und Ph : -7.92, 7.5 u. 7.1	CH ₂ Cl ₂
NH	O	Me	ArH : 7.0; B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.66	CH ₂ Cl ₂
NH	S	Me	ArH : 7.14; B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 0.87	CH ₂ Cl ₂
O	O	Cl	ArH : 7.2	CH ₂ Cl ₂
O	O	NMe ₂	ArH : 6.8; N $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 2.77	CH ₂ Cl ₂
	S	Ph	Ph : 7.55 ^b ; ArH : 7.87 ^b u. 7.19 ^b ; Ar $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 2.48	CH ₂ Cl ₂
S	S	Me	ArH : 7.4 u. 6.99; Ar $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 2.25 u. B $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 1.14	CH ₂ Cl ₂
S	S	Br	ArH : 7.54 u. 7.22; Ar $\overline{\text{CH}}$ ₃ : 2.37	CH ₂ Cl ₂

a) Standard i-TMS b) Zuordnung unsicher

3.3.2 IR-Spektren

Erwartungsgemäß sind die IR-Spektren sehr bandenreich. Obwohl in der Literatur³¹ einige Versuche zur Zuordnung unternommen wurden, scheint eine eingehende Diskussion aufgrund der Kompliziertheit der Spektren wenig sinnvoll.

3.3.3 MS-Spektren

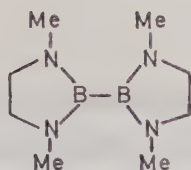
Bei der massenspektrometrischen Untersuchung^{31a} von borhaltigen Heterocyclen gilt das besondere Interesse unter anderem der Frage, ob bei dem Abbau auch Spezies auftreten, denen man zweifach koordinierte Borenium-Kationen zuordnen kann:



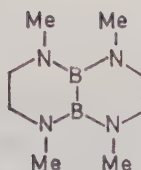
Die Frage ist insofern von Interesse, als das Boreniumkation linear gebaut sein sollte, d.h. in diesem Fall am energieärmsten wäre. Andernfalls ist eine weit höhere Energie zur Bildung dieses Teilchens notwendig, so daß andere Bindungen eher gespalten werden, auch wenn sie eigentlich "fester" sind als die Bindung zwischen B und R es ist.

Der Winkel im idealen Fünfeck beträgt 108° . Man erwartet daher für die cyclischen Teilchen eine geringere Bildungstendenz als für die analogen, linear gebauten.

Auch in einem anderen Zusammenhang ist die Frage interessant, ob sich Boreniumkationen in Fünfringen bilden. S.G.Shore³⁵ diskutiert die Struktur der Diborverbindung (I) auf der Grundlage von Massenspektren, da IR- und ^1H -NMR-Spektren keine eindeutige Unterscheidung zwischen I und II ad hoc zulassen. (Im ^{11}B -NMR sollte das Bor



I



II

in II besser abgeschirmt sein als in I. Dazu braucht man allerdings eine Reihe von Vergleichsverbindungen.) Aus der Abwesenheit des Boreniumkations folgte Shore, daß die Verbindung die Struktur II haben müsse. Eine inzwischen durchgeführte Röntgenstrukturanalyse³⁶ zeigt jedoch, daß die Diborverbindung die Struktur I besitzt, was die geringe Bildungstendenz eines Boreniumkations mit Fünfringstruktur unterstreicht.

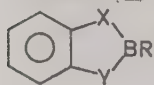
Ein Jahr darauf veröffentlichten R.G.Cooks und Mitarbeiter³³ eine Analyse von Massenspektren benzannellierter Borolane. Dabei fanden sie keinen Hinweis auf Borenium-Kationen, auch dann nicht, wenn R eine Gruppe war, die sich normalerweise leicht als Radikal abspalten läßt, wie Ph oder Cl. R.H.Cragg et al.³⁴ teilten dagegen 1973 mit, daß in Massenspektren borhaltiger Heterocyclen Boreniumionen dann auftreten, wenn sich elektronenreiche Reste wie $-NR_2$ oder $-SR$ am Bor gebunden befinden. R.H.Cragg weist allerdings nicht darauf hin, daß es sich bei den von ihm untersuchten Verbindungen vorwiegend um Sechsringe handelt und daß die Fünfringe ein Schwefelatom enthalten, im Gegensatz zu den von R.G.Cooks untersuchten, die nur Sauerstoff bzw. Stickstoff enthalten.

Die somit immer noch widersprüchlichen Ergebnisse rechtfertigen, diese Frage noch einmal zu untersuchen.

Als Charakteristikum der hier untersuchten Heterocyclen (s.Tab. 3/3) ist die hohe Intensität der M^+ -Peaks zu sehen. Nur bei 3/XIV ist der $(M-1)^+$ -Peak intensiver als M^+ . Ganz anders stellen sich da-

gegen die MS-Spektren der beiden mitaufgeführten, nichtcyclischen Verbindungen Phenyl-bis(dimethylamino)-³³ und Phenyl-bis(methylmercapto)boran dar. Im Spektrum von XVIII besitzt der C₆H₆-Peak eine Intensität von etwa 200% bezogen auf M⁺ als Basis, und bei Phenyl-bis(dimethylamino)boran³³ besitzt das Bruchstück PhBNMe₂⁺ immerhin noch eine Intensität von 95.6% bezogen auf M⁺ ¹⁰².

Tabelle 3/3 Intensitäten für M-R (Boreniumkationen) der untersuchten benzannellierten borhaltigen Fünfringheterocyklen



X	Y	R	I (M-R) [%] ^a	Nr	
NH	NH	Me	0.7	3/VII	
NH	NH	OMe	1.0	3/III	
NMe	NMe	OMe	2.9	3/IX	
NMe	NMe	Cl	1.4	3/X	
NH	O	Ph	0.2	3/XI	
NH	O	Me	0.5	3/XII	
NH	S	Me	1.3	3/XIII	
O	O	NMe ₂	3.8	3/XIV	
			2.0	3/XV	
			4.2	3/XVI	
			4.4	3/XVII	
			-Ph	-ZR _n	
PhB(SMe) ₂			5.0	84.6	3/XVIII
PhB(NMe ₂) ₂ ³³			25.9	95.6	-

a) bezogen auf M⁺ $\hat{=}$ 100 %

Die Massenspektren der Verbindungen 3/VII, 3/III, 3/XI und 3/XII weisen einen (M-R)⁺-Peak wie erwartet von nur geringer Intensität ($\leq$ 1%) auf. Auch bei 3/X und 3/XIII bleibt der Anteil von (M-R)⁺

mit 1.4% bzw. 1.3% noch recht gering und der Anstieg auf 2% bei 3/XV ist nicht überraschend, da es sich hier um einen Sechsring handelt. Unerwartet dagegen ist die deutlich höhere Intensität bei 3/IX und 3/XIV. Wenn es sich bei den gefundenen Peaks tatsächlich um $(M-R)^+$ handelt - ein anderer Abbau ist nicht vollständig auszuschließen, da keine hochaufgelösten Spektren vorliegen - bleibt die Frage ungeklärt, ob die Teilchen noch ihre cyclische Struktur besitzen, weil hiervon infolge der geringen Intensität des Übergangs keine Folgeabbauprodukte zu finden sind. Eine Ringöffnung würde z.B. durch eine erhöhte Lebensdauer des angeregten Zustands begünstigt¹⁰³; bei 3/IX und 3/XIV ist diese Annahme nicht von der Hand zu weisen. (Im Spektrum von 3/XVI und 3/XVII findet man z.B. ein Bruchstück $(M-SH)^+$.) Die Zunahme der Intensität von $(M-R)^+$ bei 3/XVI und 3/XVII ist leichter zu verstehen. Da Schwefel größer ist als Sauerstoff oder Stickstoff und leichter eine Winkeldeformation erleidet, dürften diese Borenumkationen nicht so energiereich sein, was ihre erhöhte Auftrittswahrscheinlichkeit erklärt.

4 Dithiaborolene

4.1 Synthese und Eigenschaften

4.1.1 "Aromatizität" in Heterocyclen

Die Untersuchung der Delokalisierung von π -Elektronen in elektronenreichen Heterocyclen war das Objekt ungezählter Untersuchungen. Ziel der Arbeiten war es, die für ungesättigte Homocyclen so erfolgreiche $(4n+2)$ -Regel von Hückel zu bestätigen. Im Laufe der Untersuchungen¹⁰⁴ stellte sich jedoch heraus, daß der Begriff "Aromatizität" für anorganische Heterocyclen wie z.B. Borazin nur mit größter Vorsicht zu gebrauchen ist. Aufgrund der großen EN-Unterschiede der Ringglieder kommt es nie zu einer so ausgeprägten Delokalisierung der π -Elektronen wie in Homocyclen. Im Hexamethylborazintricarbonylchrom³ z.B. ist der Borazinring gewellt und nicht planar wie im Benzoltricarbonylchrom¹⁴⁶.

Als heuristisches Prinzip hat sich der Begriff der Aromatizität im Zusammenhang mit der Hückelschen $(4n+2)$ -Regel jedoch bewährt. Man muß sich dabei jedoch immer seiner Grenzen bewußt bleiben.

4.1.2 Möglichkeiten der Darstellung von Dithiaborolenen

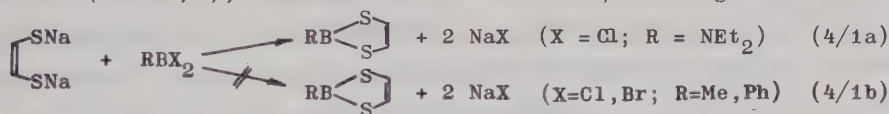
1973 gelang J.S.Merriam und K.Niedenzu³⁷ die Dehydrierung eines Diazaborolidins zum Diazaborolin am Pd-Aktivkohlekontakt. 1974 berichteten L.Weber und G.Schmid³⁸ über eine weitere Synthese eines Diazaborolins. Das Diazaborolinringsystem ist isoelektronisch mit dem Cyclopentadienidanion, d.h. man sollte einen gewissen "aromatischen Charakter" feststellen können (s.obige Einschränkungen). Interessant war in diesem Zusammenhang die Synthese der entsprechenden Dithiaborolene, nachdem R.Köster⁴⁰ kürzlich auch die Synthese des entsprechenden Dioxaborolens gelang.

Für die Synthese des in 4- und 5-Position unsubstituierten Dithia-
borolens boten sich drei verschiedene Wege an:

- a) Umsetzung des Dinatrium-cis-dimercaptoäthylens⁴¹ mit Borhalogeniden (RBX_2).
- b) eine zur Umaminierung analoge Umthiolierungsreaktion von Bis-
mercaptoboranen $[\text{RB}(\text{SMe})_2]$ mit cis-Äthylendithiol⁴¹ unter Verdrän-
gung von Methylmercaptan
- c) Spaltung der S-tert.-Butylbindung mit Borhalogeniden, wie sie
von M.Schmidt und F.R.Rittig beschrieben wurde⁴².

Zu a)

Bringt man Dinatrium-cis-dimercaptoäthylen mit Bordihalogeniden zur
Reaktion (s.Gl.4/1), kann man nur im Fall von 4/1a das gewünschte



Produkt isolieren. Im Fall von 4/1b gelingt die Synthese des Hetero-
cyclus - im Gegensatz zur gesättigten Verbindung⁴⁴ - nicht. (J.Braun
und H.Normant setzten das Dinatriumsalz des Thioglykols mit Dichloro-
propen-1yl-boran in siedendem Pentan um und erhielten nach fünfstün-
digem Rückflußkochen 53% des Dithiaborolans.) Die sehr breiten ¹¹B-
NMR-Signale der Reaktionslösungen liegen bei etwa -30 ppm; im ¹H-NMR-
Spektrum lassen sich keine vinyllischen Protonen mehr nachweisen. Es
liegt daher die Annahme nahe, daß die stärkeren lewissauren Methyl-
dibromboran und Phenyldichlorboran am ungesättigten C-Atom angreifen.
(Im Thiolatanion ist gegenüber dem Thiol mit einer erhöhten Ladungs-
dichte am benachbarten C-Atom zu rechnen.)

Eine Identifizierung der Reaktionsprodukte gelang nicht.

Zu b)

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Möglichkeiten erwies sich bisher die "Umthiolierung" von Methylmercaptoboranen als die beste Methode zur Darstellung von Dithiaborolenen. Sie verläuft unter schonenden Bedingungen praktisch quantitativ (s. Versuchsteil). Zwei Dinge bereiten dabei allerdings Schwierigkeiten, nämlich die geringe Stabilität des Äthylendithiols und die Tatsache, daß die Siedepunkte der Bor-Ausgangsverbindungen denen der Produkte sehr ähnlich sind. Die letztere Schwierigkeit kann man dadurch umgehen, daß man den Dithiol in geringem Überschuß einsetzt, der bei der destillativen Aufarbeitung wegen seiner Thermolabilität zerstört wird.

Zu c)

Die von M. Schmidt und F.R. Rittig⁴² beobachtete leichte Spaltbarkeit der tert.-Butyl-Kohlenstoff-Schwefel-Bindung von Di-tert.-butylthioäther mit Borhalogeniden konnte auch am cis-1.2-Di-tert.-butylmercaptoäthylen nachgewiesen werden. In allen untersuchten Fällen (PhBCl_2 , MeBBr_2 , BCl_3 und BBr_3) verlief die Umsetzung exotherm und konnte das gebildete tert.-Butylhalogenid ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Umsetzungen führen jedoch leider zu keinem einheitlichen Produkt, da offensichtlich auch die Vinyl-Schwefel-Bindung angegriffen wird. Man findet in den ^{11}B -NMR-Spektren der aufgearbeiteten Umsetzungen im Fall des PhBCl_2 drei Signale (-29.3, -51.7 und -55.1 ppm). Beim BCl_3 besteht der größte Teil der Reaktionsmischung aus einem braunen Harz. Im abtrennbaren Teil findet man fünf ^{11}B -NMR-Signale (-7.8, -23.8, -51.7, -55.0 und -60.5 ppm). Nur bei den Umsetzungen mit BBr_3 und MeBBr_2 findet man im ^{11}B -NMR nur ein Signal, das der gesuchten Verbindung zugeordnet werden kann (-51.4 ppm bzw. -60.8 ppm). Die ^1H -NMR-Spektren dieser Reaktionen sind

noch viel komplexer. Allein das Spektrum des Produktes aus der Umsetzung von Di-tert.-butylmercaptoäthylen mit Methyl-dibromboran weist die erwarteten zwei Signale auf ($=CH$: 6.99 ppm und BCH_3 : 1.13 ppm), die allerdings im Vergleich zum Spektrum des nach b) dargestellten 2-Methyl-1,3-dithia-2-borolens stark verbreitert sind. Bei den Reaktionsprodukten der Umsetzungen mit BCl_3 und $PhBCl_2$ sind im 1H -NMR keine vinyllischen Protonen zu finden.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Spaltung der C-S-Bindung im hier untersuchten Fall - wenn überhaupt - nur sehr beschränkt anwendbar ist. Offensichtlich besteht ein sehr empfindliches Zusammenspiel verschiedener Faktoren, die für das Gelingen der Synthese verantwortlich sind, so daß schon eine kleine Änderung von Komponenten und Bedingungen den Reaktionsablauf in eine andere Richtung lenkt. Zwei dieser Faktoren sind die Lewisacidität der eingesetzten Borverbindung und die Festigkeit der BX-Bindung.

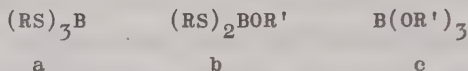
Die drei dargestellten Dithiaborolene $(HCS)_2BR$ ($R = NEt_2, Me, Ph$) sind thermisch stabil und können unzersetzt destilliert werden. Gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind sie dagegen, wie erwartet, extrem empfindlich.

4.1.3 Bemerkungen zur Synthese von Dithiaborolanen

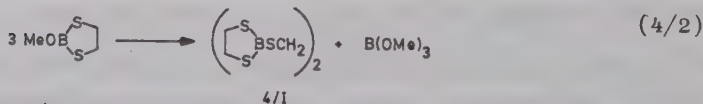
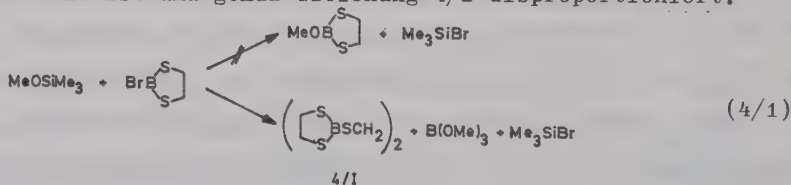
Um für die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen (IR, MS, PE, 1H - und ^{11}B -NMR) an den Dithiaborolanen Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurden eine Reihe von Dithiaborolanen dargestellt (s. Tab. 4/1). Dabei konnte auf in der Literatur beschriebene Darstellungsmethoden zurückgegriffen werden (für eine Übersicht s. Lit. 45). Die B-Cl- und die B-Br-Verbindung wurden nach S.G. Shore et al.¹⁶ synthetisiert. Die Methyl-, Phenyl- und Diäthylaminoverbindung wurden nach der durch B. Wrackmeyer⁴⁶ verbesserten Bleisalz-methode von

R.H.Cragg und Mitarbeitern⁴⁷ gewonnen, die den Vorteil hat, daß man lösungsmittelfrei arbeiten kann und durch eine einmalige Destillation sehr reine Produkte erhält. Die Methylmercaptoverbindung wurde aus 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan mit Blei(II)methylthio-lat dargestellt.

Der Versuch, aus ihr durch Methanolyse die Methoxyverbindung darzustellen, brachte jedoch kein eindeutiges Ergebnis: Im Spektrum der Reaktionslösung findet man drei ¹¹B-NMR-Signale bei -64.4, -52.6 und -18.9ppm, was den Strukturen a, b und c zuzuordnen ist:



Die Umsetzung von 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan mit Lithiummethanolat lieferte beim Aufarbeiten einen farblosen Feststoff, der aufgrund der Spektren als das thioglykolverbrückte Produkt 4/I identifiziert werden konnte, das bereits von E.W.Abel und Mitarbeitern⁴⁸ auf einem anderen Weg erhalten wurde. Im ¹¹B-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte wieder Borsäuretrimethylester nachgewiesen werden. Da auch die Siloxanspaltung von Tetramethylsiloxan mit 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan (Gl.4/1) dasselbe Ergebnis lieferte, muß angenommen werden, daß die Methoxyverbindung bei Raumtemperatur nicht stabil ist und gemäß Gleichung 4/2 disproportioniert.



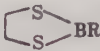
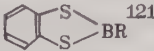
Die entsprechende Beobachtung machten A.Finch und J.Pearn⁴⁹ bei der Umsetzung von 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan mit n-Butanol.

4.2 Spektroskopische Untersuchungen

4.2.1 NMR-Spektren

4.2.1.1 ^{11}B -NMR-Daten und Diskussion

Tabelle 4/1 ^{11}B -NMR-Werte von Dithiaborolanen, -borolenen, Benzodithiaborolanen und Bis(methylthio)boranen^e

R				$(\text{MeS})_2\text{BR}$
Me	-68.4	-61.5 ^a	-62.2 ^a	-66.3 ¹⁸
Ph	-66.2 ^{a,16}	-59.1 ^a	-59.8 ^a	-65.2 ^a
NEt ₂	-45.5 ^b	-44.1	-	-43.4 ^{d,18}
Cl	-61.7 ¹⁶	-	-	-58.6 ¹⁸
Br	-58.9 ^{a,16}	-51.5 ^{a,c}	-52.3 ^a	-
MeS	-64.6 ^a	-	-	-60.3 ¹⁸
-CH ₂ S	-64.0 ^a	-	-	-

a) in CH₂Cl₂; b) in C₆H₆; c) nicht in Substanz isoliert;

d) R = NMe₂; e) Standard : externes BF₃·OEt₂

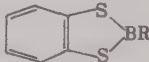
Wie erwartet bringt die Einführung einer Doppelbindung in den Fünfring eine Hochfeldverschiebung ($\Delta^{11}\text{B} = \sim 7\text{ppm}$) für die Me-, Ph- und Br-Verbindung. Das entspricht ziemlich genau der Änderung, die J.S.Merriam und K.Niedenzu³⁷ für das analoge Diazaborolin beobachteten ($\Delta^{11}\text{B} = 6.6\text{ppm}$). Daß die Änderung für die Diäthylaminoverbindung viel geringer ausfällt ($\Delta^{11}\text{B} = 1.4\text{ppm}$), entspricht der Erwartung, da der größte Teil der π -Elektronendichte am Bor vom Stickstoff und nicht vom Ring stammt, d.h. auch hier¹⁰⁵ überwiegt der Beitrag des Stickstoffs zur Abschirmung des Boratoms so stark, daß sich nur noch eine geringe Änderung der Elektronendichte im p_z-Orbital des Bors und damit auch Verschiebungsänderung des ^{11}B -NMR-Signals²² ergibt, wenn man vom Dithiaborolan zum Dithiaborolen übergeht.

Die Hochfeldverschiebung des benzannellierten Systems ist um ca. 0.7ppm geringer als beim unsubstituierten Dithiaborolen, da das aromatische System die Delokalisierung im Fünfring behindert. (Eine zu starke Störung des Aromaten wäre energetisch ungünstig.)

In der rechten Spalte von Tab.4/1 sind der Vollständigkeit halber die offenkettigen Verbindungen aufgeführt. Aus der Hochfeldverschiebung kann man entnehmen, daß der Fünfring gespannt ist (s.Abschn. 3.3.1.1), während der Sechsring nicht mehr gespannt zu sein scheint. (3-Chlor-1.3.2-dithiaborinan hat im ^{11}B -NMR eine chemische Verschiebung von -54.8ppm⁴³.)

4.2.1.2 ^1H -NMR-Spektren

Tabelle 4/2 ^1H -NMR-Daten von Dithiaborolanen, -borolenen und Benzodithiaborolanen^f

Zuordnung R							
	SCH_2	BR	SCH	BR	ArCH_3	ArH	BR
Me	3.19	0.89	6.76	1.0	2.25	6.99 7.4	1.14 ^a
Ph	3.4	7.46 7.8 ^a	7.17	7.42 7.8 ^a	2.48	7.19 7.55	7.87 ^{a,g}
NEt_2	2.9	0.99 3.04 ^{b,c}	6.3	1.1 3.6 ^{e,c}	-		
Cl	3.43	-	-	-	-		
Br	3.45 ^a	-	-	-	2.37	7.22 7.45	
MeS	3.3	2.33 ^a	-	-	-		
$-\text{CH}_2\text{S}$	3.35	3.17 ^{b,d}	-	-	-		

a) in CH_2Cl_2 ; b) in C_6H_6 ; c) J_{HCCH} : 7 Hz; d) Integral wie 2:1;

e) J_{HCCH} : Hz; f) Standard: iTMS, pos.Vorzeichen $\rightarrow$ Tieffeld;

g) Zuordnung **unsicher**

Tabelle 4/3 Vergleichswerte zu Tab. 4/2

Verbindung	^1H (ppm) a, b
$(\text{PhCH}_2\text{SCH})_2$	6.01 ^c
$(\text{tert. BuSCH})_2$	6.34 ^c
$\text{S}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \text{H} \\ \diagdown \text{S} \text{H} \end{array}$	4.0 ^c
$\text{S}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$	7.51 ^c

a) Standard : iTMS; b) nur Vinyl- bzw. Arylprotonen, c) in CH_2Cl_2

Erwartungsgemäß bewirkt die Einführung einer Doppelbindung in den Heterocyclus eine deutliche Tieffeldverschiebung der an den $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atomen befindlichen Wasserstoffe. Die Verschiebung bei der Diäthylaminoverbindung liegt im Bereich der beiden in Tab. 4/3 angeführten, offenkettigen Thioäther, während die Protonen für $\text{R} = \text{Methyl}$ und Phenyl noch stärker Tieffeld-verschoben werden. Das steht im Einklang mit den Verschiebungsänderungen im $^{11}\text{B-NMR}$, wo man auch die geringste Änderung für das Paar 2-Diäthylamino-1.3.2-dithiaborolan und -borolen beobachtet. Die höhere Elektronendichte im Bor- p_z -Orbital als Folge der $\text{B-N-}\pi$ -Rückbindung verringert den Abfluß von Elektronendichte aus der C-C-Doppelbindung, was eine geringere Tieffeldverschiebung zur Folge hat (s.auch den Wert für Vinylidentrithiocarbonat in Tab. 4/3).

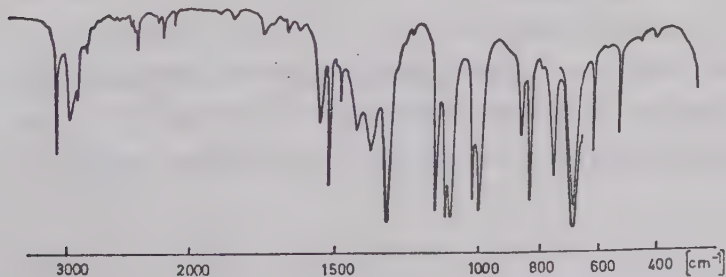
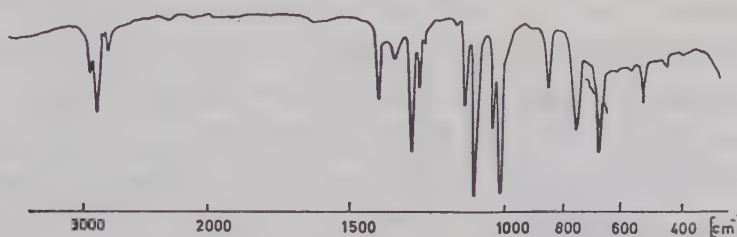
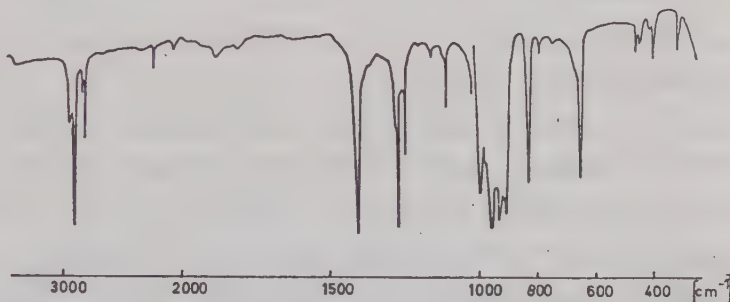
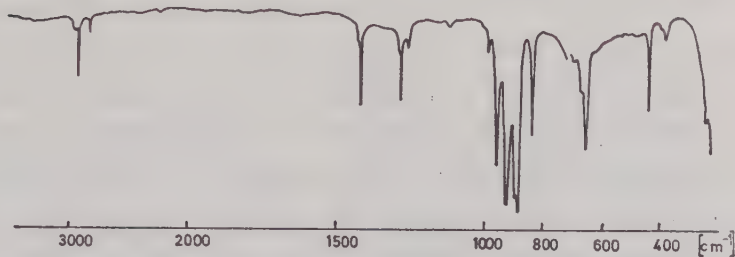
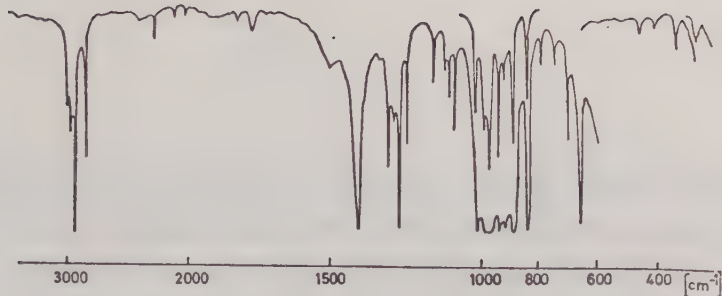
4.2.2 Bemerkungen zu den IR-Spektren

In Tab. 4/4 sind die IR-Spektren einiger Dithiaborolane und des 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolens aufgelistet. Obwohl die Spektren der Halogen- und Methylverbindungen auf den ersten Blick sehr einfach erscheinen (s.Abb.4/1), ist eine zweifelsfreie Zuordnung der Ringschwin-

Tabelle 4/4 : IR-Daten verschiedener Dithiaborolane und 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolin (Angaben in cm^{-1})

					
2970 w b	2975 w	2970 w	2990 w-m		3093 sh
2930 m	2965 w	2959 w	2960 m	2968 m	3068 m scharf
	2928 m	2925 m	2921 m-s	2923 w-m	2955 w-m b
2860 vw	2860 vw	2865 vw	2850 sh	2869 w	2930 sh
2835 w	2840 v	2838 v	2833 m	2835 vw	2903 w-m
					2853 vw
					2818 w
					2450 vw
					2420 vw
					2405 w
2260 vw	2265 vw		2260 w		2215 vw
					2190 w
	2095 vw		2090 vw b		2095 vw
	1890 vw b		2010 vw		
	1823 vw b		1824 vw b		1884 vw b
			1771 vw b		1835 vw b
			1730 vw		
			1705 vw		1733 vw b
					1708 vw
					1670 vw
					1652 vw
					1618 vw
			1505 w-m b	1555 sh	1545 w-m b
					1513 m-s scharf
1435 sh	1432 sh	1435 sh	1468 sh	1490 sh	
1424 m scharf	1423 s	1427 w-m	1430 sh	1481 m-s	1485 vw
1405 vw	1400 sh	1405 sh	1421 s	1458 m-s	1474 w
	1377 vw	1365 w b	1400 sh	1442 m-s	1420 m b
			1343 vw	1428 sh	
			1317 m	1378 w-m	1370 m b
			1300 w-m	1360 w	1310 s
		1304 m-s		1341 w	
1290 sh	1290 sh		1293 sh	1290 w	
1281 m	1280 s	1280 m	1279 s	1268 s	1275 sh
1253 w	1256 m	1251 w	1249 m	1255 w	1250 sh
	1205 vw	1214 vw	1220 sh		1222 vw
	1161 vw	1160 vw	1159 w	1192 m	
	1123 sh	1121 m	1120 w	1139 m	1145 s
1110 vw	1112 w-m	1110 sh	1107 w-m	1107 sh	1140 sh
		1088 s	1087 m	1096 w	1111 s
		1045 sh	1035 sh	1082 vw	1095 s b
		1028 m	1025 sh	1074 vw	1045 sh
		1004 s	1010 ss	1062 w	1020 s
	1000 ss			1002 vw	1001 sh
986 w	982 s	985 sh	983 ss	984 w	
955 sh	961 ss		965 ss	966 m	996 s
951 s	936 ss		936 ss	938 m-s	
920 ss	921 s		916 ss		925 sh
	911 ss			900 sh	
895 m-s					
885 s	870 sh		886 ss	888 w-m	
838 m	836 s	841 w-m	837 ss	841 m	852 m
	799 w				828 s
	792 sh	745 m	790 w	782 w	786 vw
			742 w		765 sh
			701 m		746 sh
					741 m-s scharf
695 vw	690 sh		666 sh	671 m scharf	678 s
669	675 sh	679 sh	660 s	655 sh	612 m scharf
658 m scharf	659 s	666 m scharf			
		561 vw		570 vw	565 vw
		520 w-m	521 vw	550 w	526 m scharf
				532 vw	
				503 vw	
447 m scharf	468 w				
407 vw	451 vw	449 vw	458 vw	411 vw	451 vw
	423 vw		407 vw		400 vw
	410 w				
390 w b		380 vw b			
	329 w		337 vw	345 vw b	
	323 sh				
254 w-m			285 sh		
			267 vw		

Abbildung 4/1: IR-Spektren von 2-MeS-, 2-Br-, 2-Cl- und 2-Me-dithiaborolan
im Vergleich zu 2-Me-dithiaborolan



schwingungen und der Valenzschwingung des exocyclischen Restes nur schwer möglich, weil bei fünf der neun Normalschwingungen eine Bewegung im Ring mit einer Bewegung des Restes verknüpft ist⁵⁰. Dies und die Tatsache, daß die Schwingungsenergien sehr ähnlich sind, hat zur Folge, daß die Zustände stark mischen und man keine reinen Valenzfrequenzen mehr beobachten kann. Eine ausführliche Arbeit von A.Finch, J.Pearn und D.Steele⁵¹, die sich mit der Zuordnung der Schwingungen von 2-Chlor- und 2-Phenyl-1.3.2-dithiaborolan befaßt, schafft keine völlige Klarheit. Zum einen weichen berechnete und gemessene Frequenzen stark voneinander ab, zum anderen bleiben einige Zuordnungen unsicher, und schließlich liegen die energiereichsten Ringschwingungen im Bereich der δ -CH₂-Schwingungen, die wesentlich intensiver sind, so daß die Zuordnung keineswegs zweifelsfrei scheint.

Die Zuordnung der ν -, δ - und γ -CH₂-Schwingungen ist dagegen trivial. Die CH-Valenzschwingung des Dithiaborolans ist erwartungsgemäß gegenüber der des Borolans um 143 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Und während beim 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan zwischen 2838 cm⁻¹ und 1435 cm⁻¹ keine Absorption zu beobachten ist (s. Abb. 4/1), sind beim Borolan - abgesehen von Kombinationsschwingungen und Obertönen - schon wieder ab 1545 cm⁻¹ intensive Banden zu finden, was sicher eine Folge der Doppelbindung im Ring ist. Man wird daher der Schwingung bei 1545 cm⁻¹ einen hohen C=C-Valenzschwingungsanteil zuordnen können.

4.2.3 Massenspektren

R.H.Cragg et al. haben sich intensiv mit dem Zerfall borhaltiger Verbindungen im Massenspektrometer beschäftigt³¹, so u.a. auch mit dem massenspektrometrischen Abbau verschiedener Dithiaborolane⁵⁴. Eine

eingehende Diskussion sämtlicher, im Lauf dieser Arbeit untersuchter Dithiaborolane ist deswegen nicht mehr angebracht. Sinnvoll erscheint dagegen der Vergleich je eines Vertreters der Borolan- und Borolenreihe. Als Beispiele sollen hier die Methylverbindungen angeführt werden, deren Zerfall in den Schemata 4/1 und 4/2 dargestellt ist. Schon bei ihrer oberflächlichen Betrachtung fällt ins Auge, daß der Zerfall des Borolens dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zerfallsreihen sehr kurz sind und daß das Molekölion eine zentrale Stellung einnimmt. Ein Grund dafür ist natürlich in der geringen Größe des Moleküls zu suchen, was die Anzahl an Verzweigungen schon von vornherein begrenzt. Aber wie der Vergleich mit dem Borolan zeigt, scheint das nicht der einzige Grund zu sein. Eine wichtige Ursache für diese Form des Abbaus liegt in der erhöhten Stabilität des Borolen-Kations gegenüber dem des Borolans. Man kann das auch an der großen Zahl metastabiler Peaks erkennen, die auf eine erhöhte Lebensdauer des angeregten Zustands schließen lassen. Wächst aber dessen Lebensdauer, wird damit die Chance für Folgeprozesse verringert und es resultiert ein so einfaches Spektrum.

Die Massenspektren der beiden Heterocyclen weisen natürlich auch Gemeinsamkeiten auf. So sind die beiden Hauptzerfallswege gleich, nämlich einmal das Auftreten des Bruchstücks CH_3BS_2 , was durch den Verlust der C-C-Einheit entsteht, und zum anderen - mit noch größerer Wahrscheinlichkeit - der Verlust von Methylthioborsäureanhydrid ($\text{CH}_3\text{B} = \text{S}$) und das Auftreten des SC_2H_n -Dreiring-Radikalkations ($n = 2$ für 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolen und $n = 4$ für 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan), wie es R.H.Cragg et al.⁵⁴ auch beobachteten.

4.2.4 Photoelektronenspektren von Dithiaborolanen und -borolanen

Seit ihrer Einführung im Jahr 1961 erfuhr die Photoelektronenspektroskopie (PE-Spektroskopie) eine rasche Entwicklung. Viele B-N-Systeme wurden mit ihrer Hilfe auf die Delokalisierung der π -Elektronen hin untersucht³¹, während die Zahl der Mitteilungen über B-S-Verbindungen noch sehr klein ist^{20,150,151}. Dabei müßte gerade die PE-Spektroskopie in der Lage sein, Informationen zum Problem des "Doppelbindungscharakters" von B-Element-Bindungen zu liefern, wobei hier die Elemente P,^{105,156} S^{105,156} und Cl¹⁶² gemeint sind.

In der vorliegenden Arbeit ging es vor allem darum, die Abhängigkeit der ersten beiden π -Orbitale in verschiedenen substituierten Dithiaborolanen vom Substituenten zu bestimmen und mit dem Gang der symmetriegleichen π -Orbitale in Dithiaborolanen und -benzoborolanen zu vergleichen. In die Untersuchungen wurde noch eine Reihe weiterer Borverbindungen mit einbezogen (s.Tab.4/5), um die Aussagen möglichst präzisieren zu können.

Die Modellrechnungen wurden mit einem CNDO/S-Programm¹⁴⁸ durchgeführt, da sich gezeigt hatte, daß die Ergebnisse von CNDO/2-Rechnungen¹⁵¹ nicht oder nur unbefriedigend mit den Meßergebnissen zu korrelieren sind. (Das betrifft sowohl die Energielagen als auch die Reihenfolge der Orbitale.) Die Basis der Interpretation bildet dabei "Koopmans' Theorem", das besagt, daß die vertikalen Ionisierungsenergien, gleich den negativen SCF-Orbitalenergien seien.

4.2.4.1 Meßergebnisse, Zuordnung und Interpretation

In Tab.4/5 sind sämtliche, aus den Spektren entnehmbare, vertikale Ionisierungsenergien aufgeführt, da sie aus den stark verkleinerten Abbildungen der Spektren nicht mehr exakt zu ersehen sind. In Tab.4/6 wurden gemessene und berechnete Orbitallagen mit der getroffenen Zuordnung zusammengestellt.

Der zu beobachtende Gang innerhalb einer Gruppe gleicher Verbindungen entspricht der Erwartung (s.Schema 4/3). So heben π -Donoren wie Ph- und R_2N - das erste Niveau an, wobei der R_2N -Rest in beiden Fällen (6 u.13) die deutlichste Änderung hervorruft. Die Verringerung der 1. Ionisierungsenergie durch die Einführung einer RS-Gruppierung ist dagegen mit 0.04 - 0.06 eV sehr gering, wobei die Aufhebung der Entartung der ersten Bande von 7 im Vergleich zu der von 3 und 8 nur erwähnt werden soll. Sind Cl- bzw. Br- an das Bor gebunden (9 u.10) wird das erste Niveau induktiv im Vergleich zu Methyl-dithiaborolan (0.36 bzw. 0.29 eV) stark abgesenkt. Beim $\pi_2(b_2)$ -Orbital ist der -I-Effekt nur noch für das Chlordithiaborolan festzustellen. Bei den Verbindungen 1,4,8,9 und 10 ist die erste Bande sehr scharf, wogegen sie bei 2,5 und 6 strukturiert ist (s.Abb. der Spektren). Bei 2 und 5 werden die ersten beiden π -Niveaux des Phenylrings (b_2 und a_2) durch die Substitution am aromatischen Kern deutlich angehoben und überlappen so z.T. schon mit dem n^- -Orbital der S-Atome (vgl. Lit. 152 bis 154). Die Aufspaltung der ersten Bande von 6 (1 bis 3) rührt zum Teil von einer Schwingungsfeinstruktur her (1 und 2) und kommt zum anderen durch eine Überlappung zustande, die im wesentlichen einer Ionisation des lone-pair vom N-Atom zuzuordnen ist.

Tabelle 4/5 Vertikale Ionisierungsenergien von $\text{RB}(\text{SR}')_2$ Verbindungen und einigen Vergleichssubstanzen in eV

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Bande $\text{RB}(\text{SMe})_2$														
1) R = Me ²²	8.74	9.94	10.21	10.86	12.89	(14.02)								
2) Ph	8.66	8.88	9.27	(9.98)	10.26	10.63	11.52	11.88	12.79	13.96	14.48			
3) SMe ²²	8.74	10.27	10.61	11.44	12.71	13.63	14.42							
Bande $\text{RB}(\text{SCH}_2)_2$														
4) R = Me	8.88	10.03	10.47	11.37	11.52	13.49	14.92							
5) Ph	8.76	8.94	9.25	10.30	10.49	10.96	11.67	12.87	13.83	14.52	16.63			
6) NEt_2	8.17 ^a	8.31 ^a	8.56	10.10 ^f	10.18 ^f	11.25	11.80	12.71	14.69					
7) SMe	8.82	8.98	10.63	11.09	11.78	13.05	13.80	15.16						
8) SCH_2^-	8.84	10.17	10.56	10.94	11.71	13.41	14.95							
9) Cl	9.24	10.22	10.80	11.50	11.66	12.13	12.42	12.65	13.05	13.41	14.34	15.65	16.08	
10) Br	9.17	10.00	10.43	11.18	11.80	12.59	13.16	13.86	15.34	15.67	16.38			
Bande $\text{RB}(\text{SCH}_2)_2$														
11) R = Me	8.66 ^b	8.72 ^b	8.77 ^b	8.84 ^b	9.91 ^c	9.99 ^c	10.81	11.68	11.94	12.40	13.85	15.43	15.98	17.91
12) Ph	8.43	8.63	9.16	9.85	10.71	11.17	11.47	11.89	12.37	12.95	13.93	14.53	16.66	
13) NEt_2	(7.32) ^e	7.64 ^d	7.75 ^d	(8.80) ^e	9.46	9.67	10.52	11.58						
Bande $\text{MeB} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array}$														
14) MeB	8.18 ^h	8.32 ^h	8.48 ⁱ	8.65 ⁱ	8.99	10.21	10.59	11.30	11.54	11.92	12.67	13.38	14.16	16.16
15) PhB	8.10	8.51	9.18	9.35	10.18	10.66	11.41	11.77	12.73	13.79	14.40	16.71		
Bande $\text{MeB} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{O} \end{array}$														
16) MeB	8.00 ^k	8.17 ^k	8.56	10.27	10.91	11.55	12.26	12.58	13.52	(-)	15.39	16.73		
Bande $\text{RB}(\text{SCH}_2)_2$														
17) $\text{PhB}(\text{OMe})_2$	8.98	9.27	10.33	10.58	11.64	13.40	13.89	14.43	15.53	16.63	17.47			
18) $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$	7.59 ^g	7.71 ^g	8.74	9.02	9.19	10.49	11.80	12.65	13.52	14.14	15.08	16.18		
19) $\text{PhB}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	9.03	9.94	10.56	10.92	11.68	13.88								
20) $(\text{Bu}^t\text{SCH}_2)_2$	7.65	8.62	10.00	10.50	11.14	12.48	14.88							
21) $(\text{BSCH}_2)_2$ ¹⁵⁵	9.31	9.60	11.47	12.06	12.97	13.68	14.39							

a) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 1129[\text{cm}^{-1}]$

b) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 484[\text{cm}^{-1}]$

c) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 645[\text{cm}^{-1}]$

d) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 887[\text{cm}^{-1}]$

e) Verunreinigung

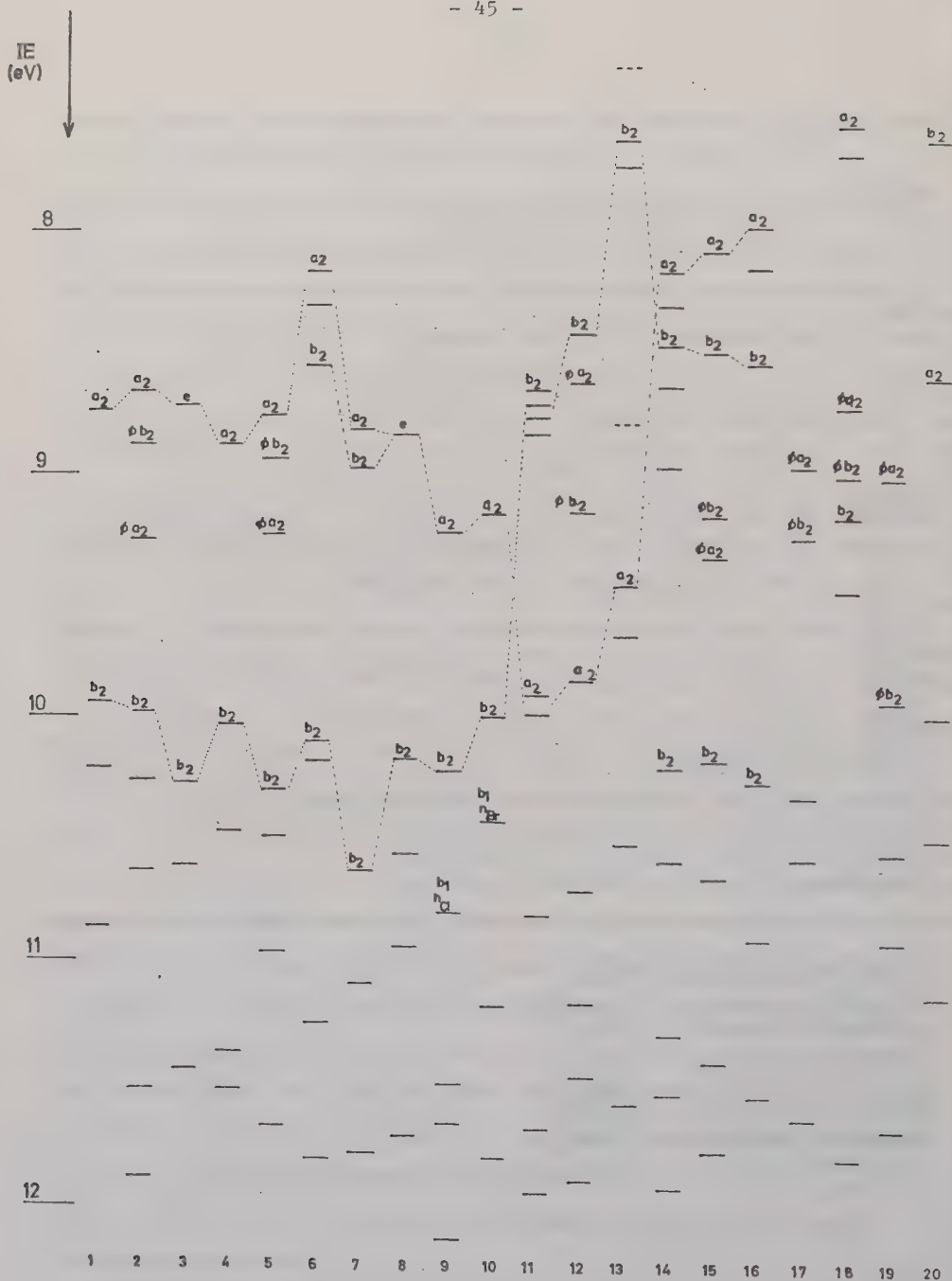
f) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 625[\text{cm}^{-1}]$

g) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 968[\text{cm}^{-1}]$

h) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 1129[\text{cm}^{-1}]$

i) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 1371[\text{cm}^{-1}]$

k) Schwingungsfinstruktur $\nu^+ = 1371[\text{cm}^{-1}]$



Schema 4/3 Korrelationsdiagramm für RB(SR')₂-Verbindungen und Vergleichssubstanzen (s.a.Tab.4/5, 4/6 und 4/7)

Der Ringschluß hat in jedem Fall eine Absenkung des $\bar{\pi}_3(a_2)$ -Niveaus zur Folge (vgl. 1 mit 4, 2 mit 5 und 3 mit 7 bzw. 8). Da die Heterocyclen kaum planar sind¹⁶³, ist das wahrscheinlich zur Hauptsache ein induktiver Effekt, der aus dem Ersatz einer CH_3 - durch eine CH_2 -Gruppe resultiert, wobei letztere die größere Elektronegativität besitzt. (Man beobachtet im ^1H -NMR ja auch eine Abnahme der Abschirmung beim Übergang von Methyl- zu Methylenprotonen.)

Der Übergang vom Dithiaborolan- zum Dithiaborolengerüst ist mit einer Verringerung der ersten Ionisierungsenergie verbunden. Die Berechnungen ergeben, daß sich die Abfolge der ersten beiden Orbitale umkehrt (s. Schema 4/3). Und zwar bewirkt die Wechselwirkung des bindenden Äthylenorbitals mit dem $\bar{\pi}_2(b_2)$ -Orbital eines BS_2 -Systems - im antibindenden Fall - eine starke Anhebung desselben, während die bindende Wechselwirkung des antibindenden Äthylenorbitals mit dem $\bar{\pi}_3(a_2)$ -Orbital vom BS_2 -System dessen Absenkung zur Folge hat¹⁵¹ (zur Illustration vgl. Abb. 4/2). (Das vollbindende Orbital vom b_2 -Typ wird natürlich stark abgesenkt und ist im "6²-Gebirge" nicht mehr lokalisierbar.)

Die Koeffizienten an den Äthylenkohlenstoffatomen sind für das höchste $\bar{\pi}$ -Orbital [$\bar{\pi}_3(b_2)$] mit 0.5 größer als die am Schwefel mit 0.4. Das bedeutet, daß die Äthyleneinheit durch die Einführung der RBS_2 -Gruppierung stark destabilisiert wird und ein Zentrum großer Elektronendichte darstellt. (Die erste Bande des Äthylens liegt bei 10.51 eV¹⁵².) Der Angriff eines Elektrophils sollte in einer ladungskontrollierten Reaktion also bevorzugt an der Äthyleneinheit erfolgen. Dieser Befund macht die Ergebnisse der Umsetzungen von cis-1.2-Dinatriummercptoäthylen bzw. von cis-1.2-Di-tert.-butyläthylendithioäther mit Borhalogeniden verständlich, da das eben Ge-

sagte auch für Dithioäthylene gilt¹⁵⁷ (s.Abschnitt 4.1.2; vgl. die IE von 20 in Tab.4/5 und Schema 4/3).

In den benzannellierten Systemen 14-16 kehrt sich die Reihenfolge der ersten beiden Orbitale wieder um und ist der der Dithiaborolane gleich (a_2 vor b_2), was an der größeren Destabilisierung des symmetriegerechten Benzoorbitals durch die RBS_2 -Einheit liegt (s.Abb.4/2).

4.2.4.2 Substituenteneinfluß auf die Lage der ersten beiden Phenylorbitale

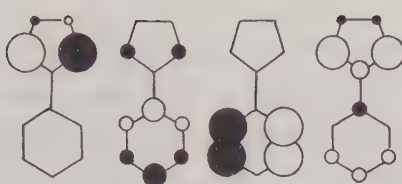
Wie oben erwähnt, werden die ersten beiden Orbitale des Benzols durch die Einführung einer $B(XR_n)_2$ -Gruppe ($X = N, O \text{ u. } S; n = 2$ bzw. 1) stark angehoben (Lit. 152-154), während dieser Effekt beim Ersatz eines H-Atoms durch den 3-Methylborolan-Rest viel geringer ist (s.Tab.4/7). Das ist auch genau das, was man erwarten sollte, da sich die π -Wechselwirkung für 2 bis 18 (s.Tab.4/7) destabilisierend auf die Benzolorbitale auswirkt, während es bei 19 nur ein σ -Effekt ist, dem der π -Effekt sogar entgegengerichtet sein sollte. (Die Abfolge der ersten IE von 17, 18 und 19 ($IE_{19} > IE_{17} > IE_{18}$) korreliert gut mit der Abfolge der CO-Valenzschwingungen (A_1) der entsprechenden $Cr(CO)_3$ -Komplexe; s.Tab.6/5, Abschnitt 6.3.2.)

4.2.4.3 Vergleich mit Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen

Der Ringschluß in 1,2-dithiosubstituierten Äthylenen¹⁵⁷ zum Fünfring mit einer CO- bzw. CS-Gruppe^{158,159} zieht eine deutliche Absenkung der ersten Banden nach sich. Das kann man mit Sicherheit zum größten Teil der Ausdehnung des π -Systems und der daraus resultierenden Stabilisierung der π -Orbitale zuschreiben. Wenn diese Überlegung richtig ist, sollte der Ringschluß mit einer RB-Einheit



a_2 b_2 b_2



a_2 ϕb_2 ϕa_2 b_2



a_2 b_2



b_2 a_2 b_2



a_2 b_2 a_2 b_2

Abbildung 4/2 Schematische Darstellung einiger MO's von $\text{RB}(\text{SR}')_2$ -Verbindungen

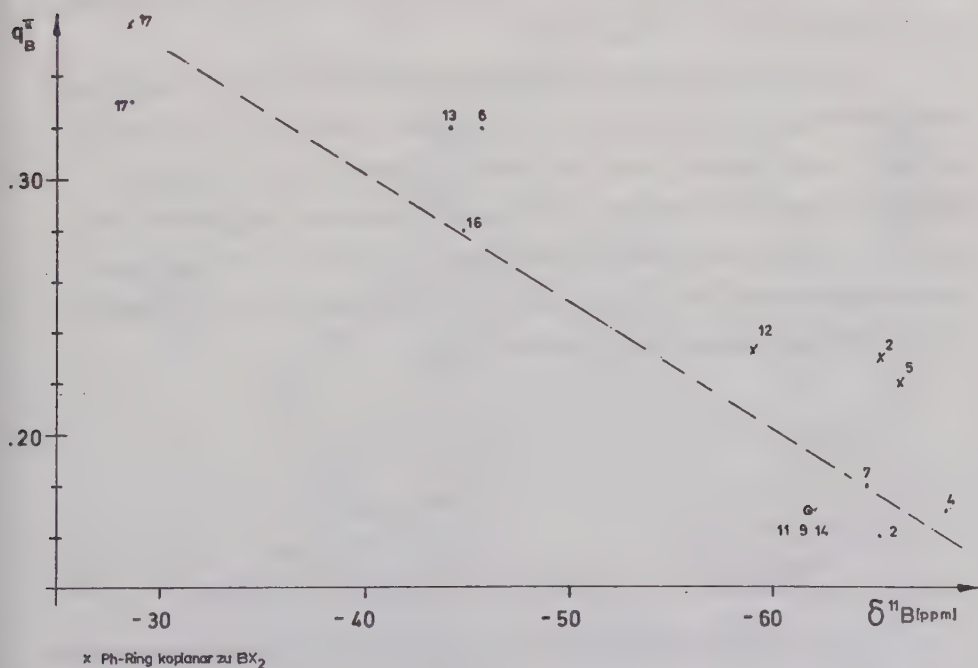


Abbildung 4/3 Korrelation von berechneten π -Ladungsdichten und δ_{11B} -Werten

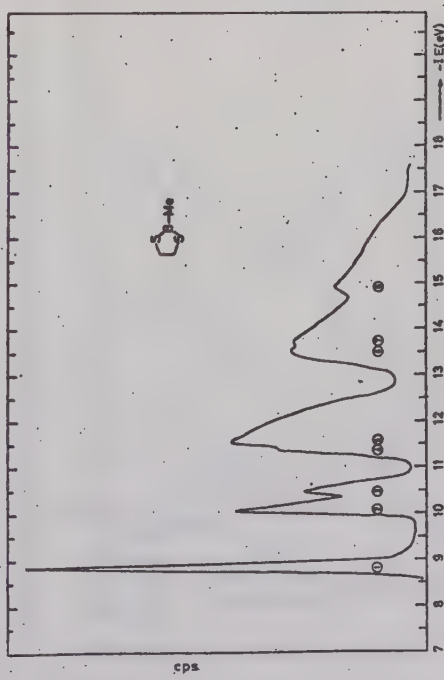
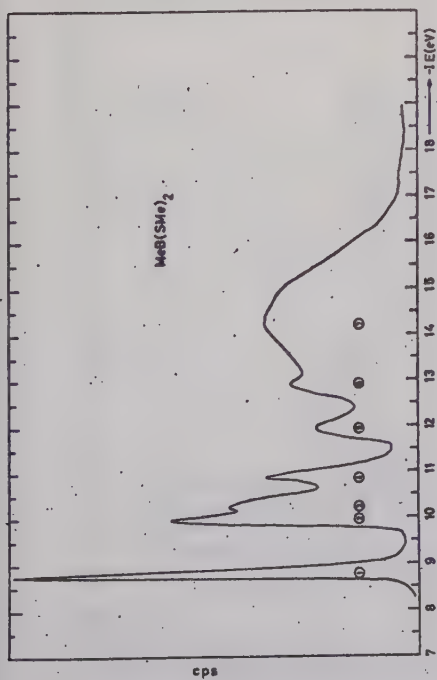
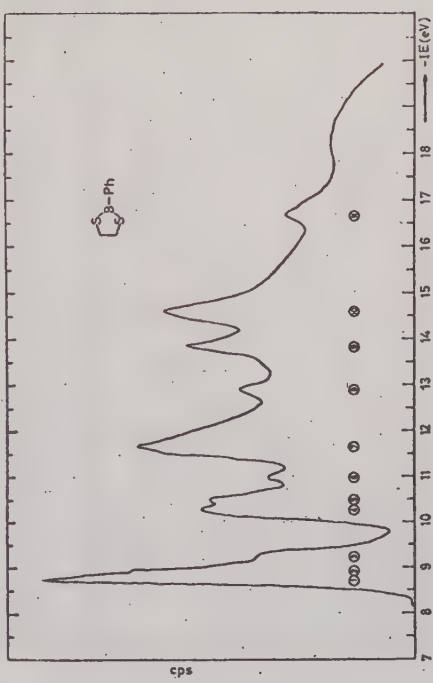
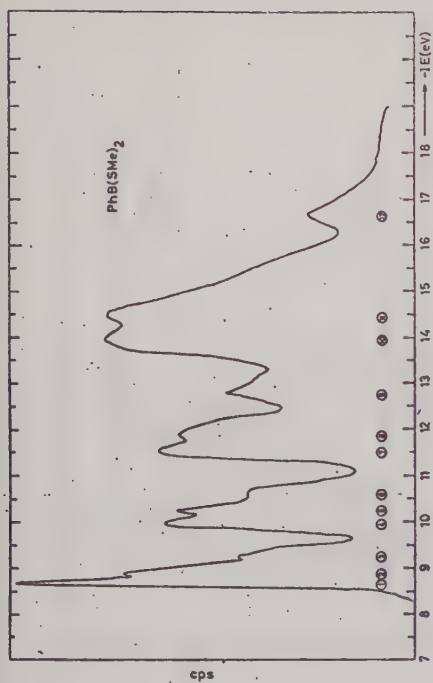
den gleichen Effekt haben, was man für $R = \text{Me}$ und Ph auch beobachtet. Ist dagegen $R = \text{Et}_2\text{N}$, liegt die erste Bande sogar noch geringfügig über der des cis-1.2-Bis(methylthio)äthylens. Dieses Ergebnis gibt neben den NMR-Daten (s. 4.2.1.1 und 4.2.1.2) einen Hinweis darauf, daß die BN- die BS- π -Bindung bei weitem überwiegt¹⁰⁵.

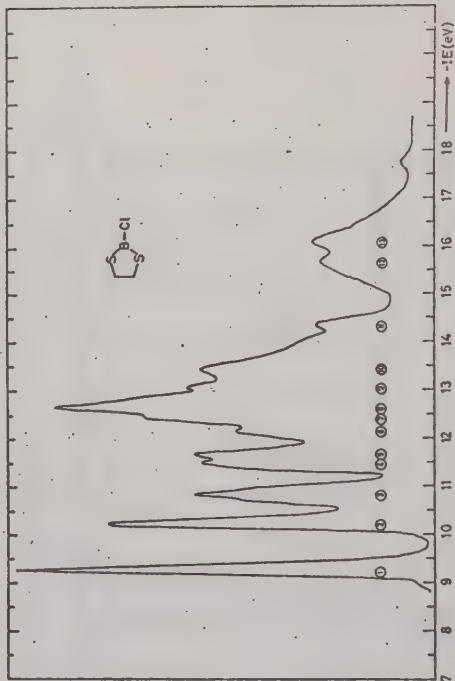
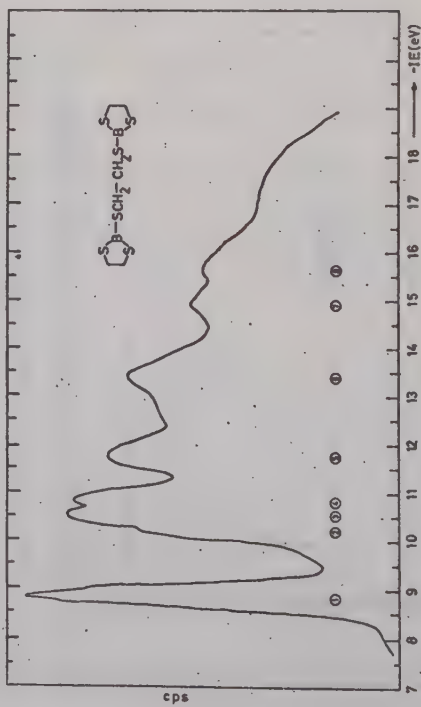
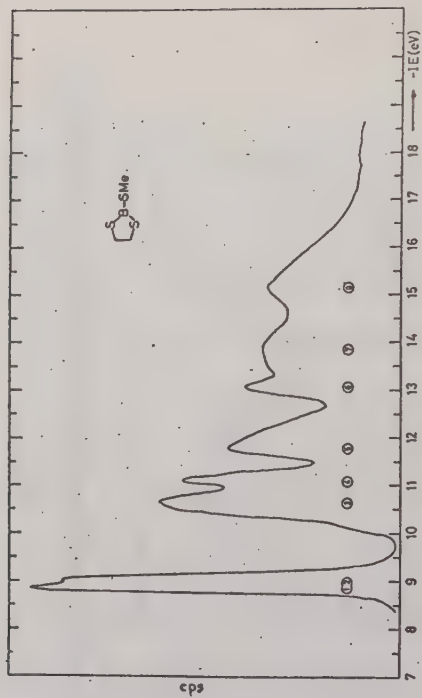
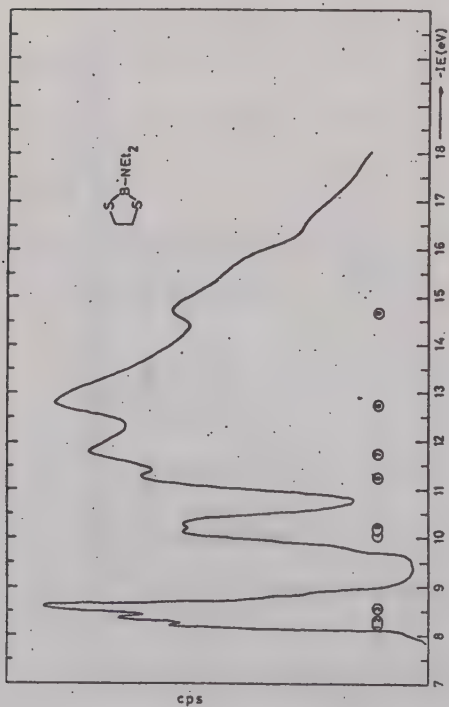
4.2.4.4 Berechnete π -Ladungsdichte und $\delta^{11}\text{B}$

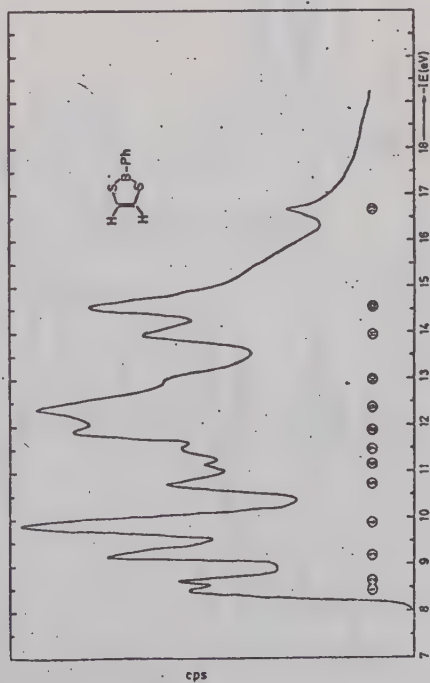
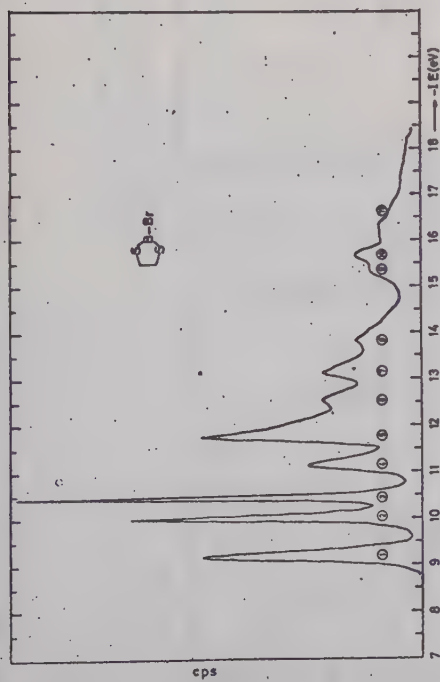
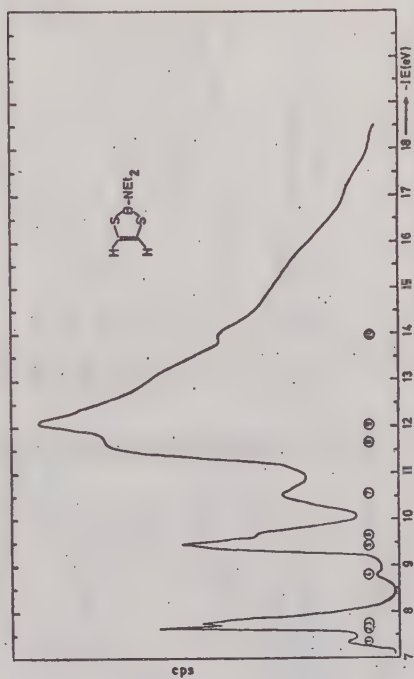
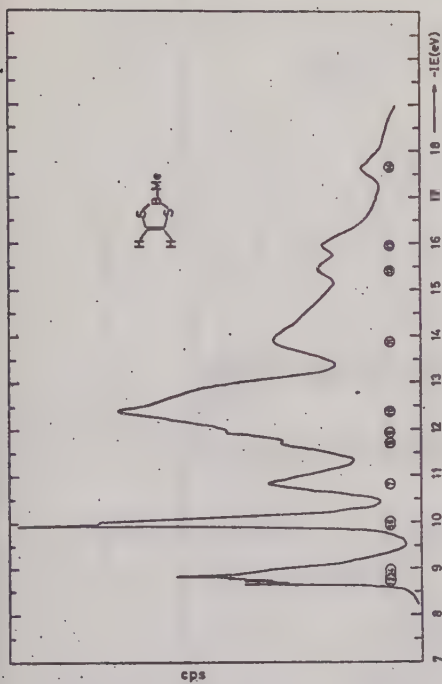
Wie J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth²² fanden, läßt sich die nach CNDO/S berechnete π -Elektronendichte am Bor gut mit der chem. Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals korrelieren.

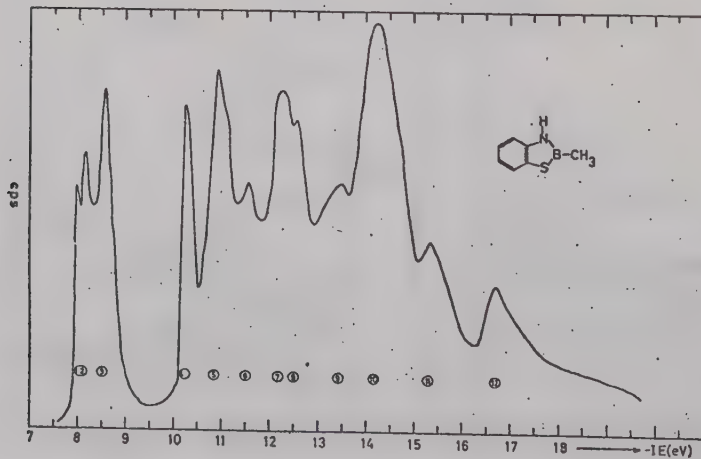
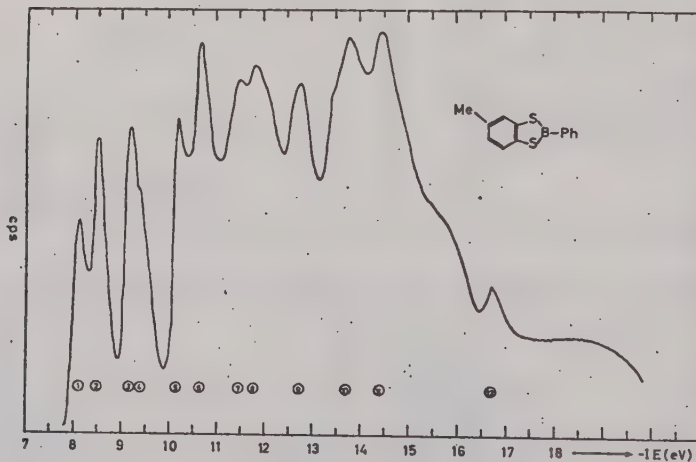
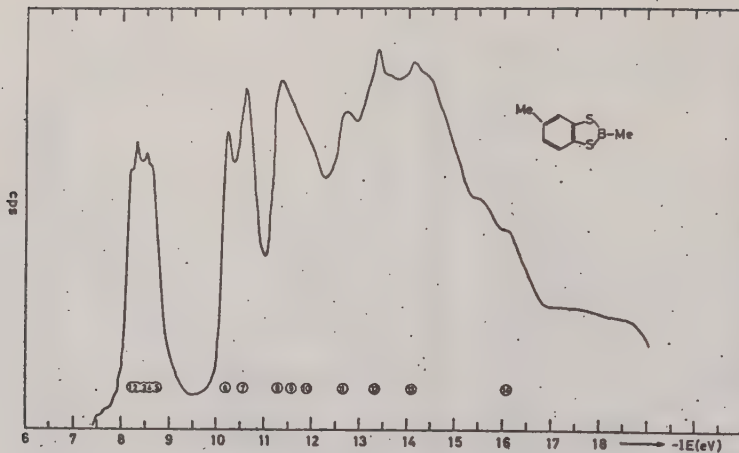
Die Zahl der in dieser Arbeit berechneten Verbindungen ist sehr klein. Es wurde auch keine Optimierung bezüglich der Geometrie der Systeme vorgenommen. Gemessen daran ist die Korrelation sogar noch recht gut (s. Abb. 4/3).

Man sieht, daß die π -Elektronendichte am Bor in den Phenylverbindungen dann zu groß wird, wenn der Phenylring mit dem BX_2 -System in einer Ebene liegt. Das läßt darauf schließen, daß der Phenylrest mehr oder weniger (30 bis 60°) gegen die BX_2 -Ebene verdreht ist. Eine Verdrillung um 90° ist aufgrund der Rechnungen wenig wahrscheinlich, da für diesen Fall die π -Orbitale der Phenylgruppe zu stark angehoben werden (s. Tab. 4/7).









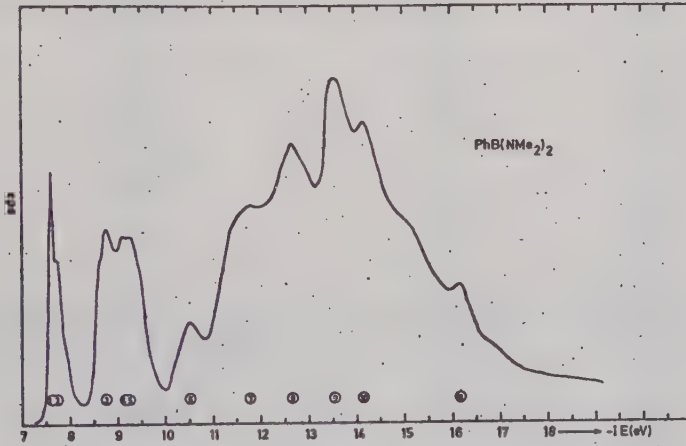
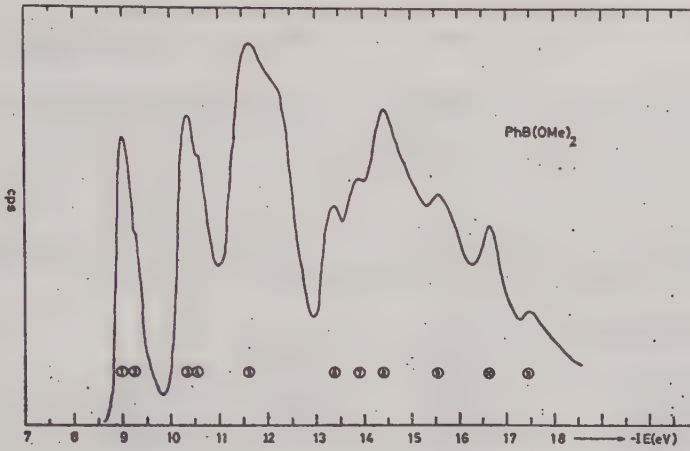


Abbildung 4/4 PE - Spektren

Tabelle 4/6 Gemessene und berechnete π -Orbitalenergien von Dithiaborolanen, -borolenen und -benzoborolanen

Nr. ^a	IE _{exp.} (eV)	CNDO/S $\mathcal{E}$ -2 (eV)	Zuordnung ^b
1 ²²	8.74 9.94	8.84 9.66	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$
2	8.66 9.98	9.39 10.19	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$
3 ²²	8.74 10.27	8.87 10.30	$\bar{\pi}_3$ $\bar{\pi}_2$
4	8.88 10.03	9.29 10.18	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$
5	8.76 10.30	9.10 10.29	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$
6	8.17 } 8.31 } 8.56 } 10.10 } 10.18 }	9.04 9.25 10.40	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$ $\bar{\pi}_1(b_2)$
7	8.82 8.98 10.63	9.44 9.80 10.78	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$ $\bar{\pi}_1(b_2)$
9	9.24 10.22 10.80	9.79 10.63 10.90	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$ $\delta^2(b_1)$ "n _{Cl} "
11	8.66 } 8.72 } 8.77 } 8.84 } 9.91 } 9.99 }	8.59 9.78	$\bar{\pi}_3(b_2)$ $\bar{\pi}_2(a_2)$
12	8.43 9.16	8.28 9.59	$\bar{\pi}_3(b_2)$ $\bar{\pi}_2(a_2)$
13	7.64 } 7.75 } 9.46 } 11.17 }	8.21 9.53 11.58	$\bar{\pi}_3(b_2)$ $\bar{\pi}_2(a_2)$ $\bar{\pi}_1(a_2)$
14	8.18 } 8.32 } 8.48 } 8.65 } 10.21 }	8.28 8.42 9.90	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$ $\bar{\pi}_1(a_2)$
15	8.10 8.51 10.18	- - -	$\bar{\pi}_3(a_2)$ $\bar{\pi}_2(b_2)$ $\bar{\pi}_1(a_2)$
16	8.00 } 8.17 } 8.56 } 10.27 }	8.01 8.25 9.98	$\bar{\pi}_3(a'' \sim a_2)^c$ $\bar{\pi}_2(a'' \sim b_2)$ $\bar{\pi}_1(a'' \sim a_2)$

zu Tabelle 4/6

- a) Nummerierung s.Tab. 4/5; b) Symmetrieklasse in Klammern
c) durch Erniedrigung der Symmetrie von C_{2v} auf C_s , durch Aufzeichnen der Orbitale wird getroffene Zuordnung möglich.

Tabelle 4/7 Die ersten beiden Ionisierungsenergien der Phenylreste in verschiedenen Phenylverbindungen

Nr. ^a	IE (eV)	CNDO/S Ph 90 ⁰	ϵ -2 eV Ph planar	Zuordnung
2	8.88	8.02	8.70 ^d	2 (b_2)
	9.27	8.79	8.78	1 (a_2)
5	8.94	-	8.96	2 (b_2)
	9.25	-	8.99	1 (a_2)
12	8.94	-	8.96	2 (a_2)
	9.25	-	9.27	1 (b_2)
15	9.18	-	9.69 ^b	2 (b_2)
	9.35	-	11.92	1 (a_2)
17	8.98	8.12 (b_2)	8.34	2 ($a'' \sim a_2$)
	9.27	8.41 (a_2)	8.53	1 ($a'' \sim b_2$)
18	8.74	-	-	2 (a_2)
	9.02	-	-	1 (b_2)
19	9.03	-	11.84 ^{b,c}	2 (a_2)
	9.94	-	12.04	1 (b_2)

- a) Nummerierung 1. Tab. 4/5; b) berechnet nach CNDO/2;
c) berechnet für PhBMe₂; d) entartet

5 Übergangsmetallkomplexe mit arsenhaltigen Borverbindungen

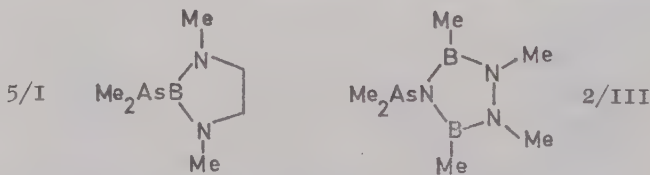
5.1 Vorbemerkungen

Dreiwertige Arsenverbindungen sind als gute Liganden in niederwertigen Metallkomplexen bekannt⁷¹. Es bot sich deswegen an, Komplexe mit den Liganden 5/I und 2/III zu synthetisieren, um den Einfluß der Komplexierung auf das Bor zu studieren.

Bei der Synthese der nachfolgend beschriebenen Komplexe konnten schon bekannte Verfahren angewandt werden. So wurde für die Darstellung von 5/II und 5/III die indirekte photochemische Methode von Strohmeier⁵² verwandt. Bei der Synthese von Eisentetracarbonylverbindungen geht man häufig von Dieisenenneacarbonyl aus, während sich eine CO-Gruppe im Nickeltetracarbonyl ohne Aktivierung verdrängen läßt⁵³.

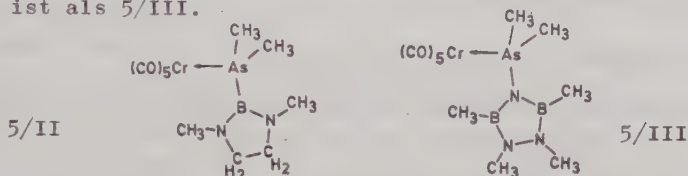
5.1.1 Chrompentacarbonylkomplexe

Als Liganden standen 2-Dimethylarsino-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin⁵⁵ (5/I) und 4-Dimethylarsino-1.2.3.5-tetramethyl-1.2.4.3.5-triazadiborolidin (2/III) (s. Abschnitt 2) zur Verfügung.

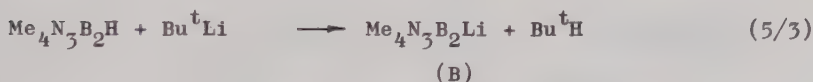
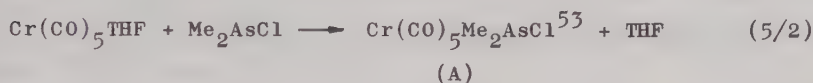


Versetzt man Chrompentacarbonyl-Tetrahydrofuran⁵² ($\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$), das man beim mehrstündigen Bestrahlen von Chromhexacarbonyl in THF erhält, mit einem der Arsinliganden, so entsteht in verhältnismäßig kurzer Zeit der entsprechende Arsinkomplex. Im Fall von 5/I hatte sich die ockerfarbene Lösung von $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ schon nach einer Stunde Rühren bei RT völlig aufgehellt (blaßgelb). Die Reaktion mit 2/III

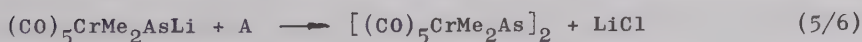
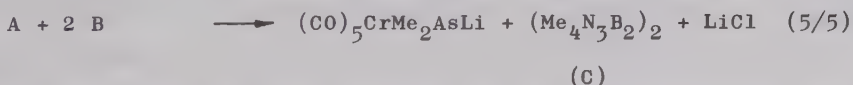
dauerte etwa zwei Stunden. Nach Umkristallisation aus Pentan fallen 5/II und 5/III in Form hellgelber Kristalle an, wobei 5/II intensiver gefärbt ist als 5/III.



Die Synthese von 5/III wurde auch auf folgendem Weg versucht (s.Gl. 5/1 - 5/4):



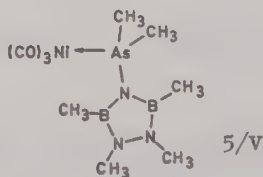
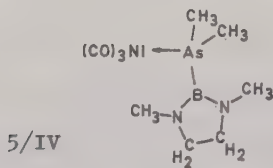
5/III konnte auf diese Weise aber nicht erhalten werden. Es entstand vielmehr Bis(chrompentacarbonyl)tetramethyldiarsin, wie aus Vergleich der CO-Frequenzen zu schließen war. Erstaunlich ist die hohe Bildungstendenz der As-As-Bindung, die auch bei anderen Umsetzungen zu beobachten ist, wie z.B. bei der Darstellung von Tetramethyldiarsin aus Dimethyljodarsin und Lithium-Metall⁵⁶ oder bei der Synthese von 5/I⁵⁵. Wahrscheinlich entsteht der Tetramethyldiarsin-komplex durch Ummetallierung (s.Gl. 5/5 u. 5/6):



(Das 4-verknüpfte Triazadiborolidin (C) konnte allerdings nicht isoliert werden, da die Natur des Produkts erst geraume Zeit nach der Umsetzung erkannt wurde.)

5.1.2 Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 2/III

Rührt man äquimolare Mengen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 2/III in Benzol über Nacht bei RT, löst sich das Eisencarbonyl auf und man erhält nach Umkristallisieren aus n-Hexan 5/IV in Form goldbrauner Plättchen. 5/IV reagiert jedoch mit anfangs im Überschuß vorhandenem 2/III teilweise zum disubstituierten Komplex weiter, wie man es bei $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Verbindungen oft beobachten kann⁵⁷. Wegen der großen Empfindlichkeit von 5/IV, läßt sich die Verunreinigung $(\text{CO})_5\text{FeL}_2$ nur schwer abtrennen.

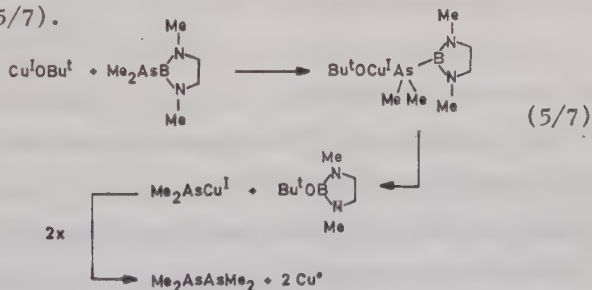


5.1.3 Reaktion von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit 5/I

Nickeltetracarbonyl und 5/I reagieren in Pentan schon bei RT unter kräftiger CO-Entwicklung miteinander. Nach etwa einer Stunde ist die Gasentwicklung beendet. Man kann bei -50 bis -60°C das Lösungsmittel im HV abziehen und aus Pentan umkristallisieren. 5/V schmilzt bei etwa -10°C . Es ließ sich, da es noch empfindlicher ist als 5/IV nicht völlig rein gewinnen. Wegen seiner Thermolabilität ließ es sich nicht destillieren. Ein Tieftemperatursublimationsversuch war ebenfalls erfolglos.

5.1.4 Umsetzung von Kupfer(I)tert.butoxid mit 5/I

T.Saegusa und Mitarbeiter beschreiben in einer kurzen Mitteilung⁵⁸ einen sublimierbaren Kupfer(I)carbonylkomplex, der aus der Umsetzung von CuOBu^t und CO in Benzol resultiert. Ebenso läßt sich ein Isocyanidkomplex darstellen. Das System erschien verlockend einfach. Außerdem bot es sich für Folgereaktionen am Liganden an, so daß eine Umsetzung von CuOBu^t mit 5/I durchgeführt wurde. Die Reaktionslösung färbte sich jedoch bald dunkelbraun und innerhalb von zwei Stunden schied sich ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der sich nur in konz. HNO_3 in Lösung bringen ließ. Aus den ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der mehrfach filtrierte Lösung läßt sich folgender Reaktionsablauf formulieren (Gl.5/7).



Anmerkungen dazu s.106

Um zu überprüfen, ob die Bildung des 2-tert.Butoxi-1.3.2-diazaborolidins tatsächlich auf dem in Gl.5/7 skizzierten Weg erfolgen kann, d.h. ob sich intermediär ein Arsin-Kupfer-Komplex bildet, der dann weiterreagiert, oder ob die Übertragung des tert.-Butoxid-Restes ohne vorherige Adduktbildung verläuft, wurde ein Kupfer(I)-Komplex des Dimethylchlorarsins dargestellt, der einer Folgereaktion obiger Art kaum zugänglich ist. Und tatsächlich geht $\text{Bu}^t\text{OCu}^{\text{I}}$ beim Rühren in THF über Nacht zusammen mit der äquivalenten Menge Dimethylchlorarsin vollständig in Lösung, die dann blaßgelb ist und kaum wahrnehmbar nach dem Arsin riecht. Leider ist der Komplex, einmal ausgefällt, nicht mehr in

Lösung zu bringen und entzieht sich damit hartnäckig den gängigen Methoden der spektroskopischen Charakterisierung. Offensichtlich besetzen die Lösungsmittelmoleküle Koordinationsstellen. Wenn man jene im Vakuum entfernt, polymerisiert die Verbindung irreversibel. Auf weitere Untersuchungen in dieser Richtung wurde verzichtet.

5.2. Eigenschaften und Reaktionen

Die dargestellten Arsinkomplexe 5/II bis 5/V sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, besonders die, die 5/I als Liganden enthalten. Das ist eine Folge der Oxidations- und Hydrolyseanfälligkeit der Liganden selbst. Anscheinend wird die B-As-Bindung von 5/I bei der Komplexbildung weiter geschwächt. Kristalle von 5/II, an die Luft gebracht, zerfließen fast augenblicklich unter intensiver Gelbfärbung, während sich 5/III nicht so schnell zersetzt. In den Massenspektren von 5/II und 5/III findet man trotz vorsichtiger Handhabung stets einen Peak bei $M+16$, was einem Oxidationsprodukt zuzuordnen ist.

Die Untersuchung des gereinigten Zersetzungsproduktes von 5/II - infolge eines Mißgeschicks wurde in einem Fall beim Trocknen von 5/II Luft durch die Substanz gesaugt - brachte ein überraschendes Ergebnis. Aus dem Massenspektrum ergab sich, daß es sich dabei um das Bis(chrompentacarbonyl)tetramethyldiarsin handelt, was auch durch unabhängige Synthese der Verbindung und Vergleich der spektroskopischen Daten belegt werden konnte (s.präp.Teil und 59). Die hohe Bildungstendenz von Tetramethyldiarsin wurde schon in den Abschnitten 5.1.1 und 5.1.4 angesprochen.

5.3 Spektroskopische Untersuchungen

5.3.1 Kernresonanzmessungen

5.3.1.1 ^{11}B -NMR-Daten und Diskussion

Tabelle 5/1 ^{11}B -NMR-Werte von borhaltigen Arsinkomplexen

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ^a	Lösungsmittel
5/I	-32.3	-
	-34.2	n-Hexan
2/III	-31.8	C_6H_6
5/II	-30.4	C_6H_6
5/III	-30.7	C_6H_6
5/IV	-30.2	C_6H_6
5/V	-31.0	C_6H_6

a) Standard externes BF_3OEt_2

Die Komplexierung der exocyclischen Dimethylarsinogruppe hat in jedem Fall eine kleine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals zur Folge. Man kann dies zwanglos dem Anisotropieeffekt zuschreiben, der durch den Metallcarbonylrest hervorgerufen wird. Außer der Tatsache, daß Verschiebungsänderungen von 1-2 ppm relativ gering sind, spricht noch eine weitere Überlegung für diese Begründung:

Die Änderung der chem. Verschiebung ist für 5/II bezogen auf 5/I größer als die von 5/III bezogen auf 2/III. Die Anisotropiever-schiebung ist ein Naheffekt, das heißt, man kann eine Verringerung von $\Delta^{11}\text{B}$ erwarten, wenn man sich mit der Sonde vom Anisotropiezentrum entfernt, wie das beim Übergang von 5/II nach 5/III der Fall ist.

5.3.1.2 ^1H -NMR-Daten

Tabelle 5/2 ^1H -NMR-Werte von borhaltigen Arsinkomplexen und einigen Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ [ppm] ^a			
	CH_3As	CH_3N	CH_3B	übrige
$\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$	0.9	2.41	-	-
$\text{Me}_2\text{AsN}(\text{SiMe}_3)_2$	1.15	-	-	0.22 (CH_3Si) ^b
5/I	1.06	2.72	-	3.15 (CH_2N) ^b
2/III	1.17	2.8	0.53	- ^b
5/II	1.11	2.42	-	2.82 (CH_2N) ^b
5/III	1.36	2.66	0.42	- ^b
5/IV	1.45	2.63	0.46	- ^b
5/V	1.14	2.52	-	2.52 (CH_2N) ^b
$(\text{CO})_5\text{CrMe}_2\text{AsN}(\text{SiMe}_3)_2$	1.74	-	-	0.22 (CH_3Si) ^c

a) Standard : iTMS; b) in C_6H_6 ; c) in CH_2Cl_2

In Tab. 5/2 sind neben den besprochenen Verbindungen drei weitere zum Vergleich aufgeführt. Der zu beobachtende Trend ist in allen Fällen gleich, wenn auch verschieden stark: Durch Komplexierung der Dimethylarsinogruppe wird das Resonanzsignal von $\text{CH}_3\text{-As}$ wie erwartet tieffeldverschoben, was man auch bei Chrompentacarbonylphosphinkomplexen beobachten kann¹⁰⁷. Alle übrigen Protonenresonanzsignale erfahren eine Hochfeldverschiebung. Auf die Tatsache, daß die Methylgruppen aller aufgeführten Liganden bei tieferem Feld absorbieren als die von Dimethylaminodimethylarsin, sei nur hingewiesen. Es liegt nahe, den Abzug von π -Elektronendichte durch das Bor bzw. das Silizium zu vermuten.

5.3.2 Carbonylfrequenzen

Zur Charakterisierung von Übergangsmetallkomplexen werden meist die Banden der CO-Valenzfrequenzen im sogenannten Carbonylbereich (1750 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1}) der IR-Spektren herangezogen. Neben wertvoller Hilfe beim Lösen von Strukturproblemen (z.B. cis-trans-Isomerie) bewährt sich die Methode auch als Reinheitskontrolle. Der Substanzbedarf ist gering, die Banden sind sehr scharf und schon geringe Mengen carbonylhaltiger Verunreinigungen auffindbar. Die CO-Schwingung eignet sich auch zum Sondieren der elektronischen Verhältnisse am Metall^{80,81}. Allerdings ist eine Diskussion nur dann sinnvoll, wenn man eine Vielzahl ähnlicher Verbindungen vergleichen kann, da die Einflüsse auf die Änderung der CO-Frequenz von verschiedenen Faktoren abhängt (π -Donorstärke und π -Akzeptorstärke des zusätzlichen Liganden, Ladung am Zentralatom u.a.m.).

Tabelle 5/3 CO-Valenzfrequenzen von 5/II bis 5/V und einigen Vergleichsverbindungen

Verbindung	$A_1(2)^{a,b}$	$B_1^{a,b}$	$E^{a,b}$	$A_1(1)^{a,b}$	LM^c
5/II	2064 m	1985 vw	1947 sh 1943 vs	1913 w	C_6H_{12}
5/III	2064 m	1979.5 vw	1947.5 sh 1940 vs	1910 w	C_6H_{12}
$(CO)_5CrMe_2AsN(SiMe_3)_2$	2064 m	1987 w 1981 w	1950 s 1941 vs	1919 vw 1911 vw	C_6H_{14}
$[(CO)_5CrMe_2As]_2^{60,d}$	2070 vw 2058 m	1990 sh 1986 w	1954 sh 1950 vs 1944 s 1934 m	1915 vw	C_6H_{12}
$(CO)_5CrMe_2AsCl^{53}$	2074 m	1987 vs	1954 ss	1968 m	C_5H_{12}
$(CO)_5CrPhBu_2P^{108}$	2062 m	1976 w	1944 sh 1936 vs	1931 sh	C_6H_{12}
5/IV	2050 m-s (2047sh)	1976 m (1945ssh)	1941 s 1905 vw		
5/V	2073 [*] e _m 2064 s	2052 [*] vw 2045 w	2000 [*] ss 1988 ss	1964 [*] vw 1952 w	C_6H_{12}

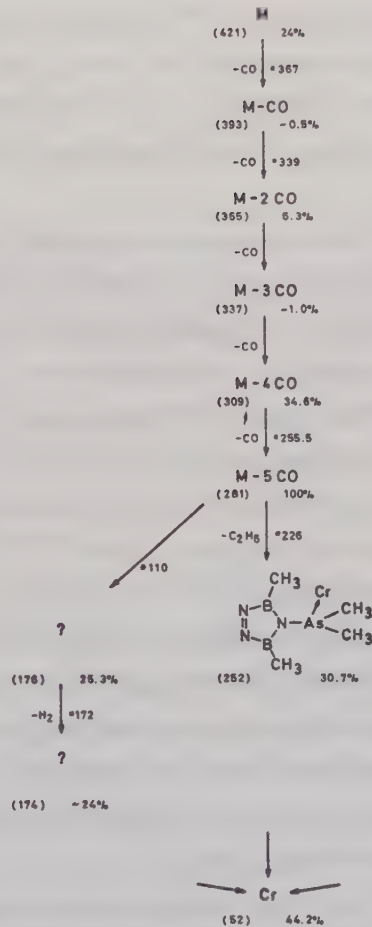
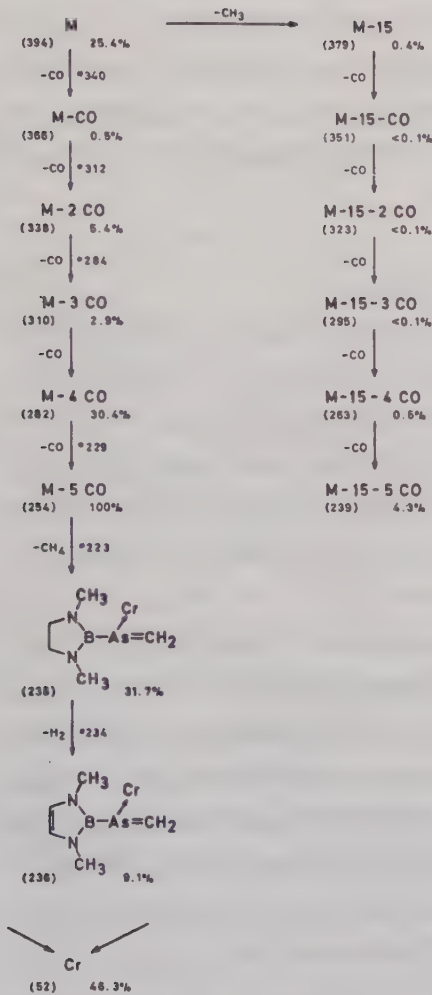
- a) Angaben in cm^{-1}
 - b) Zuordnung nach Lit. 53 und 61
 - c) die Spektren wurden in Lösung in einer Flüssigkeitsküvette ($d=0.1\text{mm}$) kompensiert aufgenommen
 - d) das in Lit. 60 angegebene Spektrum ist sehr schlecht aufgelöst
 - e) die mit * versehenen Zahlen gehören anscheinend zu einer zweiten, in geringerer Menge vorhandenen Verbindung
-

In Tabelle 5/3 sind die Carbonylfrequenzen der dargestellten Arsenkomplexe aufgeführt. Die Zuordnung wurde nach Angaben von W.Ehrl und H.Vahrenkamp^{53,61} getroffen. Da der Eisen- und der Nickelkomplex offensichtlich nicht rein sind, wurde keine Zuordnung versucht.

Für einfach substituierte Komplexe des Chromhexacarbonyls vom Typ LCr(CO)_5 sollte man C_{4v} -Symmetrie erwarten^{62,63} und damit drei IR-aktive CO-Schwingungen, nämlich $A_1(1)$, $A_1(2)$ und E. Man findet jedoch fünf Absorptionsbanden, d.h. durch die Asymmetrie des Liganden wird die Symmetrie von C_{4v} auf C_1 erniedrigt¹⁰⁹. Damit wird die B_1 -Schwingung IR-aktiv und die Entartung der E-Schwingung aufgehoben, die infolgedessen aufspaltet. Streng genommen ist somit die oben getroffene Zuordnung gar nicht mehr erlaubt. Sie ist aber nützlich, da sie eine Aussage über die Bewegung der CO-Gruppen für die jeweilige Schwingung erlaubt.

Beim Bis(trimethylsilyl)aminodimethylarsinchrompentacarbonyl findet man an der Stelle der B_1 - und der $A_1(1)$ -Bande zwei Absorptionen. Möglicherweise liegen hier Rotamere vor, deren Übergang ineinander langsam im Vergleich zur IR-Zeitskala ist. (Im ^1H -NMR-Spektrum findet man dagegen keine Aufspaltung; s.Tab.5/2.)

Der Bandenreichtum von Tetramethyldiarsinbis(chrompentacarbonyl)



Schema 5/1 Vorschlag zum Abbau von 5/II im Massenspektrometer bei 70 eV

Schema 5/2 Vorschlag zum Abbau von 5/III im Massenspektrometer bei 70 eV

steht im Gegensatz zu den Beobachtungen am entsprechenden Phosphorkomplex¹¹⁰, allerdings nicht zu den Berechnungen, die P.S.Bratermann und D.T.Thompson¹¹⁰ in diesem Zusammenhang durchführten. Sie berechneten 9 Banden, die für den Diphosphinkomplex z.Teil zusammenfallen. Der Diarsinkomplex stellt also ein günstiges Beispiel dar, in dem diese Absorptionen alle aufgelöst sind.

5.3.3 Massenspektrometrische Untersuchungen

In den Schemata 5/1 und 5/2 sind die ersten Abbauschritte von 5/II und 5/III im Massenspektrometer bei 70 eV skizziert. Eine vollständige Analyse der Massenspektren war leider nicht möglich, weil zu wenig Übergänge durch metastabile Peaks abgesichert sind. Aufgrund des komplexen Zerfalls im Bereich niederer Massen können wegen Überlagerungen auch die Isotopenmuster häufig nicht mehr zur Identifizierung herangezogen werden.

Wie man es üblicherweise⁶⁴ beim Elektronenstoß-induzierten Zerfall von Carbonylkomplexen beobachtet, erfolgt zunächst die schrittweise Abspaltung von CO-Gruppen, wobei auch zwei in einem Schritt abgelöst werden können. Die unterschiedliche Stabilität verschiedener Substitutionsstufen läßt sich deutlich an deren relativen Intensitäten im Spektrum ablesen. Die Abspaltung eines Restes vom Liganden, bevor alle CO-Gruppen abgelöst sind, ist demgegenüber im betrachteten Fall von völlig untergeordneter Bedeutung (s.Zerfall von 5/II).

Erwähnenswert scheint hier noch die Bildung des ungesättigten Ringsystems durch Abspaltung von H₂ bei 5/II bzw. die gleichzeitige Abspaltung zweier Methylgruppen bei 5/III, die vermutlich als Äthan austreten. Das im zweiten Fall entstehende Teilchen wurde aus zwei Gründen mit einer N=N-Doppelbindung formuliert:

Erstens ist die Abspaltung von Äthan, das aus zwei benachbarten Methylgruppen gebildet wird, günstiger, als wenn diese von entfernten Atomen stammen, und zweitens müßten, falls die Methylgruppen vom Bor kommen, zwei lineare Borenium-Einheiten entstehen (s. 3.3.3). Angesichts einer Intensität von 30% bezogen auf den Basispeak ($M - 5CO$) ist das sehr unwahrscheinlich.

Zusätzlich kann man für das gebildete Teilchen noch Resonanzstabilisierung annehmen, wenn man es mit einer $N=N$ -Doppelbindung formuliert.

Die Bruchstücke mit einer Doppelbindung im Ring treten im Verhältnis 1 zu 3.4 (5/II zu 5/III) auf. Der Grund dafür liegt darin, daß die Wahrscheinlichkeit, mit der sich die positive Ladung im Ring befindet, für 5/III größer ist als für 5/II, da ersteres über drei N-Atome im Ring verfügt. Daraus resultiert die größere Bildungswahrscheinlichkeit für das betrachtete Bruchstück.

Einen Hinweis darauf, daß die positive Ladung in 5/II sich hauptsächlich am Cr-Atom bei 5/III aber auch wesentlich im Ring befindet, gibt die Abspaltung von CH_4 bei 5/II. (Eine ähnliche Fragmentierung ist für 5/III nicht zu beobachten.) Die Erhöhung der pos.Ladung am As-Atom durch die stärkere Donorwechselwirkung mit dem Cr-Atom schwächt die As-C-Bindung und erleichtert damit die Abspaltung von CH_4 .

6 Arenetricarbonylchrom-Komplexe

Nachdem die Natur der Bindung zwischen den beiden Cyclopentadienylresten und dem Eisen im Ferrocen erkannt worden war⁶⁶ und auch bald darauf Dibenzolchrom dargestellt werden konnte, entwickelte sich die Organometallchemie nieder- und nullwertiger Übergangsmetalle mit ungeheurer Geschwindigkeit. Bei der Suche nach neuen, stabilen Verbindungen bewährte sich die "Edelgasregel" als fruchtbares heuristisches Prinzip. Unter diesen Umständen wundert es nicht, daß auch bald die ersten gemischten Cyclopolyencarbonylmetallverbindungen, $(\text{CH})_n\text{M}(\text{CO})_m$, isoliert wurden. Nach der ersten Synthese von Benzoltricarbonylchrom 1957⁶⁷ gemäß Gl.6/1 wurden in rascher Folge verschiedene Synthesen für derartige Verbindungen beschrieben⁶⁸⁻⁷⁰.



Die Zahl der inzwischen bekannten Aren $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ist Legion⁷¹. In den Gleichungen 6/2 bis 6/6 seien weitere Synthesemöglichkeiten skizziert.



Neben der thermischen CO-Abspaltung (Gl.6/2), die aufgrund ihrer Einfachheit und der hohen Ausbeuten attraktiv ist, sind auch die in Gl. 6/5 und 6/6 aufgezeigten Methoden von Interesse, da sie

erlauben, unter sehr schonenden Bedingungen zu arbeiten. (Ein bekanntes Beispiel für Gl.6/5 ist die Synthese des Hexamethylborazintricarbonylchroms³.)

6.1 Synthese von Arentricarbonylchromkomplexen borhaltiger Liganden

6.1.1 Benzoborolidine als Liganden

Wie oben skizziert, steht zur Synthese von Arentricarbonylchrom-Verbindungen eine ganze Reihe von Wegen offen. In dieser Arbeit wurden die drei folgenden benutzt:

- a) thermische Abspaltung von 3 CO
- b) Verdrängung von Acetonitril gemäß Gl.6/5
- c) Reaktion am Liganden nach Gl.6/6

6.1.1.1 Ersatz von CO durch Erhitzen

Beim Erhitzen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Dibutyläther oder Isooctan unter Rückfluß, in Gegenwart eines Aryl-Liganden, kann man in relativ kurzer Zeit (6-24h) bei hohen Ausbeuten die entsprechenden Arentricarbonylchromkomplexe synthetisieren.

Ausschlaggebend für das Gelingen der Umsetzung sind ausreichende Mengen Lösungsmittel (pro 1g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 60 bis 70 ml Bu_2O), weil sich sonst das Produkt rascher zersetzt als es nachgebildet wird.

Als günstigste Reaktionstemperatur erwies sich bei den hier durchgeführten Umsetzungen der Bereich zwischen 150 und 160°C. (Unterhalb von 150°C ist die Reaktion zu langsam und überhalb von 165°C zersetzt sich das Produkt meist schon.)

Die thermische Methode (a) ist jedoch nicht in jedem Fall anwendbar. Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Einschränkungen ge-

funden:

- (1) thermische Instabilität des Liganden
- (2) thermische Instabilität des Produkts
- (3) geringe Selektivität der Methode

Zu (1) und (2)

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, kondensiert 2-Dimethylamino-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin (3/II) sehr leicht unter Dimethylaminabspaltung zum benzannellierten Borazin (3/VIII). Die Kondensation erfolgt natürlich nicht nur beim freien Liganden 3/II, sondern auch wenn dieser mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ komplexiert ist. Setzt man deswegen 3/II mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem Dibutyläther um, erhält man nicht den entsprechenden Tricarbonylchromkomplex, sondern ein Gemisch von unterschiedlich komplexiertem 3/VIII (1-, 2- und dreifach), das sich kaum auftrennen läßt. Das Gleiche kann man für die Umsetzung von 3/III mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erwarten.

Zu (3)

Ausgehend davon, daß die Selektivität einer Reaktion umso geringer ist, je mehr Energie die miteinander reagierenden Teilchen zur Verfügung haben, wird man erwarten, daß die Selektivität mit steigender Temperatur abnimmt.

Setzt man als Liganden eine Verbindung ein, die über mehrere Arylgruppen verfügt, so kann beim Erhitzen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ein Gemisch der verschiedenen, möglichen Komplexe resultieren. In diesem Fall muß man ein selektiveres Reagenz wählen (6.1.1.b) oder den Liganden am Komplex synthetisieren (6.1.1.c).

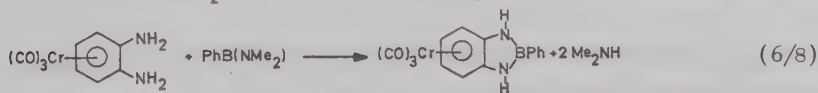
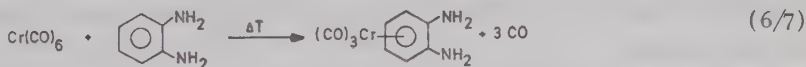
6.1.1.2 Verdrängung von Acetonitril aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$

Wie eben skizziert, ist es ungünstig Liganden, die über mehrere Arenzentren verfügen, zusammen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu erhitzen, um die mo-

nosubstituierten Arenetricarbonylchromkomplexe darzustellen, weil man dann mit großer Wahrscheinlichkeit ein schwer trennbares Gemisch erhält. So konnten J.M. Greenwood und Mitarbeiter⁷² die beiden Produkte, die bei der Umsetzung von 1.2-Dimethylnaphthalin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entstehen, nur durch "high speed column liquid chromatography" trennen. Es schien deshalb angebracht, nach einer Möglichkeit zu suchen, wie man in 1-Phenyl-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin eines der beiden Arensysteme gezielt komplexieren kann. Nach verschiedenen Versuchen hat sich herausgestellt, daß bei der Umsetzung mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom nur der Benzorest nicht aber die Phenylgruppe angegriffen wird, wenn man die Reaktion wie H.Werner et al.³ führt. Die Ausbeuten sind zwar nicht gut und der überschüssige Ligand läßt sich nur durch vielfaches Umkristallisieren vom Produkt abtrennen, aber man gelangt so zu einem einheitlichen Produkt. (Das Gleiche gilt für 1.3-Dimethyl-2-phenyl-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin.)

6.1.1.3 Reaktionen am komplexierten Liganden

Eine andere Möglichkeit, als die soeben beschriebene, die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Gruppe gezielt einzuführen, ist in Gl.6/7 und 6/8 skizziert.



Das Prinzip dieser Methode ist denkbar einfach: Man stellt zunächst den Arenkomplex der einen Komponente dar, ohne daß dabei die zweite aromatische Gruppierung stören könnte, und führt dann die zweite Hälfte des Moleküls ein. Auf diese Art sollte es auch gelingen, eine

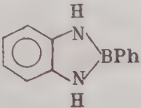
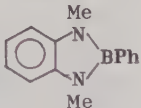
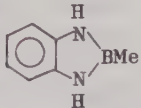
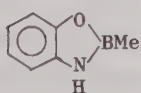
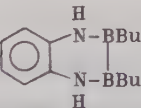
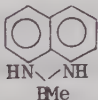
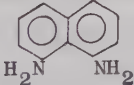
$\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe gezielt in den Phenylrest einzuführen, was bei der Verdrängung von Acetonitril nicht möglich ist, bzw. sogar einen Bis(tricarbonylchrom)komplex zu synthetisieren.

Bei der Umsetzung von 1.8-Diaminonaphthalintricarbonylchrom mit Bis(dimethylamino)phenylboran in siedendem THF erhält man nach mehrfacher Reinigung (Ausfällen von Zersetzungsprodukten mit Pentan und D4-Filtration) eine klare, gelbe Lösung, deren Carbonyl-IR-Spektrum darauf hinweist, daß die gewünschte Verbindung entstanden ist. Analoges kann man bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)phenylborantricarbonylchrom mit N,N'-Dimethyl-o-phenylendi-amin beobachten. Leider ließen sich in beiden Fällen keine Kristalle isolieren. Die eingesetzten Mengen waren zu klein. Ein dritter Versuch, einen Komplex auf diese Art darzustellen, schlug auch fehl. In diesem Fall wurde 1.8-Diaminonaphthalintricarbonylchrom mit Bis(methylmercapto)phenylboran in Toluol umgesetzt. Nach Abtrennen eines schmutzigbraunen Niederschlags wurde nach mehrfacher Reinigung (s.o.) wieder eine gelbe Lösung erhalten, die dieselben CO-Banden im IR-Spektrum aufweist, wie das Produkt aus der analogen Umsetzung mit Bis(dimethylamino)phenylboran. Das ist ein Hinweis, daß die Methode prinzipiell funktioniert. Der Weg wurde aber nicht weiterverfolgt.

6.1.1.4 Dargestellte Benzoborolidintricarbonylchromkomplexe

In der nachfolgenden Tab.6/1 sind die nach den beiden ersten Methoden (a=thermisch, b=Verdrängung von CH_3N) dargestellten Benzoborolidintricarbonylchromkomplexe aufgeführt. Die Angabe der Ausbeuten soll zeigen, daß mit der thermischen Methode in den Fällen, wo sie anwendbar ist, günstigere Ergebnisse zu erzielen sind.

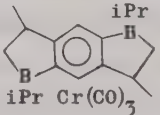
Tabelle 6/1 Dargestellte Benzoborolidintricarbonylchromkomplexe

Nr.	Verbindung	Methode	Ausbeute[%]	Fp[°C]
6/I	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	b	18.2	ab 185 Zers.
6/II	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	b	18.2	185 Zers.
6/III	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	a u. b	32.1 bzw. 12.7	207 Zers.
6/IV	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	a	64.9	128-130 Zers.
6/V	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	a	82.5	90-94 Zers.
6/VI	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	a	52.6	250 Zers.
A	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	a	48.6	ab 90 Zers.

6.1.2 Phenylborverbindungen als Liganden

In Tab.6/2 sind die dargestellten Phenylbortricarbonylchromkomplexe aufgeführt.

Tabelle 6/2 Phenylborantricarbonylchromkomplexe

Nr.	Verbindung	Ausbeute [%]	Fp [°C]
6/VII	$(\text{CO})_3\text{Cr} \cdot \text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$	49.1	95-100 u. teils. Zers.
6/VIII	$(\text{CO})_3\text{Cr} \cdot \text{PhB}(\text{OMe})_2$	68.2	40-43
6/IX	$[(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5]_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 \cdot \text{Ph} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	10.4	nicht bestimmt
6/X	$[(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5]_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$	34.0	285-295 Zers.
6/XI	$(\text{CO})_3\text{Cr} \cdot \text{PhB} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$	25.5	57
6/XII	$(\text{CO})_3\text{Cr} \cdot \text{PhB} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$	57.1	74-77.5
6/XIII		60.5	-

Die Verbindungen aus Tab.6/2 wurden ausnahmslos nach der thermischen Methode dargestellt (a). Die unterschiedlichen Ausbeuten sind kein Indiz für die Stabilität der Verbindungen, sondern spiegeln eher die Reinigungsprobleme wider. Insgesamt gesehen sind die Ausbeuten jedoch recht zufriedenstellend, besonders da ein Teil der Verbindungen nur einmal dargestellt wurde und so die Ausbeuten nicht optimiert werden konnten. Die Verbindungen unterscheiden sich in ihren phys. Eigenschaften doch recht stark, so daß verschiedene Reinigungsmethoden (Kristallisation, Sublimation oder Destillation) angewandt werden müssen, die dann verschieden hohe Substanzverluste nach sich ziehen. Z.B. löst sich 6/XI leicht in Pentan, läßt sich aber nicht sublimieren, wogegen das Isomere 6/XII in Pentan viel schlechter löslich dafür aber sublimierbar ist, was sich entspre-

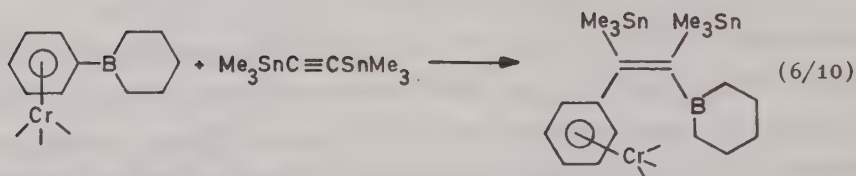
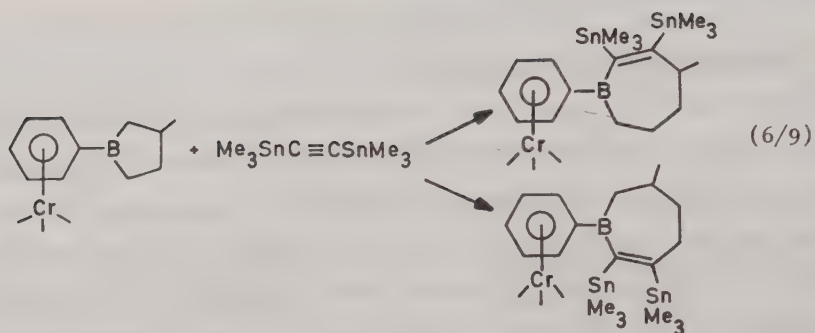
chend in den Ausbeuten zeigt.

6.2 Eigenschaften und Reaktionen

Außer 6/VI und 6/XIII sind alle hier aufgeführten Tricarbonylchromkomplexe kräftig gelb gefärbt. 6/VI ist orange und 6/XIII dunkelrotbraun. Letzterer unterscheidet sich nicht nur in seiner Farbe von den übrigen Verbindungen. Er ist als einziger von den Komplexen flüssig - er konnte weder in Lösung noch in Substanz in Trockeneis zum Kristallisieren gebracht werden - und ist trotz seines hohen Molekulargewichts (402) destillierbar. Die geringe Kristallisationsneigung ist sicher eine Folge der sperrigen iso-Propylreste am Bor. Ob die tiefe Farbe eine Folge der para-Substitution des Benzolrings ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da zwar die Synthese des p-Di(2-methylborolan)benzoltricarbonylchroms geplant war, aber nicht verwirklicht wurde. Die Verbindungen sind in Stickstoffatmosphäre in Substanz stabil. Im direkten Sonnenlicht zersetzen sie sich aber mehr oder weniger rasch. Besonders empfindlich sind in dieser Hinsicht 6/VII, 6/VIII, 6/XI und 6/XII.

Unter Luftausschluß halten sich auch die Lösungen der Komplexe über längere Zeit in verschiedenen Lösungsmitteln unverändert (DMF, THF, C_6D_6). In oxidierenden Lösungsmitteln wie $CDCl_3$ zersetzen sich 6/XI und 6/XII innerhalb eines Tages vollständig. Ihre NMR-Spektren kann man aber problemlos in $CDCl_3$ -Lösung aufnehmen.

Wie Untersuchungen von B.Wrackmeyer zeigen⁴⁶, schiebt sich 1.2-Bis(trimethylstannyl)acetylen nicht nur bei 1-Phenyl-3-methylborolan und bei 1-Phenylborinan in eine B-C-Bindung ein⁷³, sondern auch bei deren Tricarbonylchromkomplexen gemäß Gl.6/9 und 6/10.



Bis jetzt wurden diese Versuche nur im NMR-Maßstab durchgeführt.

6.3. Spektroskopische Untersuchungen

6.3.1 NMR-Spektren

6.3.1.1 ^{11}B -NMR-Daten und Diskussion

Tabelle 6/3 ^{11}B -NMR-Werte der dargestellten Arentricarbo-
nylchromkomplexe im Vergleich zu den freien
Liganden

Nr.	$\delta^{11}\text{B}(\text{Komplex})$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}(\text{Ligand})$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}$ [ppm]
6/I	-31.7 ^d	-28.6 ^a	-3.1
6/II	-32.8 ^a	-29.4 ^a	-3.4
6/III	-33.7 ^e	-30.7 ^a	-3.0
6/IV	-36.0 ^f	-34.4 ^a	-1.6
6/V	-49.6 ^f	-47.6 ^a	-2.0
6/VI	-33.0 ^l	-31.5 ^a	-1.5
6/VII	-31.6 ^g	-33.2 ^a	+1.6
6/VIII	-26.1 ^f	-28.6 ^a	+2.5
6/IX	-32.0 ^{c, h}	-33.6 ^b	+1.6
6/X	-34.3 ^b	-33.6 ^b	-0.7 (?)
6/XI	-79.8 ^f	-84.4 ^c	+4.6
6/XII	-73.2 ^f	-77.4 ^c	+4.2
6/XIII	-79.5 ^f /-80.6 ⁱ	-82.4 ^c	+2.9/+1.8

a) in CH_2Cl_2 ; b) in THF; c) in C_6D_6 ; d) in DMF; e) in CHCl_3 ;

f) in C_6H_6 ; g) in CDCl_3 ; h) bei 85°C; i) in Pentan;

k) Standard:extern $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; l) in THF/Pentan

In Tab.6/3 sind die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Komplexe 6/I bis 6/XIII, der freien Liganden und deren Differenz ($\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}_\text{L} - \delta^{11}\text{B}_\text{K}$) aufgetragen. Wie man auf den ersten Blick sehen kann, lassen sich die Komplexe in zwei Klassen aufteilen, eine, bei der $\Delta^{11}\text{B}$ negativ, und eine, bei der $\Delta^{11}\text{B}$ positiv ist. Das heißt mit anderen Worten, im ersten Fall bewirkt die Komplexierung eine Tieffeld- im zweiten eine

Hochfeldverschiebung. Die Verbindungen einer Klasse haben alle - bis auf 6/X - ein gemeinsames Strukturmerkmal: Der ersten (6/I bis 6/VI) gehören Verbindungen an, in denen der komplexierte Arylrest und das Bor durch ein Heteroatom voneinander getrennt sind, in der zweiten sind sie direkt aneinander gebunden. Dieser Strukturunterschied muß der Grund für die entgegengesetzte Richtung der Verschiebungsänderung sein.

Da die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte linear mit den nach CNDO berechneten π -Ladungsdichten am Bor korrelierbar sind²², sollte man erwarten, daß die Komplexierung des Aromaten in jedem Fall eine Tieffeldverschiebung zur Folge hat, da die π -Wechselwirkung zwischen dem p_z -Orbital am Bor und der π -Elektronenwolke des Arylrestes gestört wird, was eine Erniedrigung der π -Ladungsdichte am Bor bewirken sollte. Daß man bei der zweiten Gruppe von Verbindungen das Gegenteil beobachtet, ist eine Tatsache, die näher betrachtet werden muß.

Als Ursache für die Hochfeldverschiebung sind die drei folgenden Effekte in Erwägung zu ziehen:

- (1) Störung des aromatischen Ringstroms
- (2) Anisotropieeffekt der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung
- (3) Übernahme von Ladungsdichte aus dem π^* -Orbital des Aromaten, die durch Rückbindung vom Metall kommt, in das p_z -Orbital des Bors.

Die ersten beiden Effekte als Ursache für die Hochfeldverschiebung sind nicht an das Vorhandensein eines freien, symmetriegerechten Orbitals gebunden. Deswegen sollte man für ^1H , ^{13}C (sp^3) oder ^{19}F ähnliche Verschiebungsänderungen erwarten, wie man sie beim ^{11}B beobachten kann. Ist dagegen das Vorhandensein eines unbesetzten, symmetriegerechten Orbitals für die Verschiebungsänderung wichtig, müßte ein sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff (z.B. - $\text{C}_{\text{H}}^{\text{O}}$) ähnliche Effekte zeigen

und wäre als Vergleich heranzuziehen.

$\Delta^{19}\text{F}$ von Fluorbenzoltricarbonsylchrom gegenüber dem freien Liden beträgt über +20ppm⁷⁴. Dieser Wert ist unerwartet groß. Da es zur Zeit noch keine plausible Erklärung dafür gibt, scheidet ^{19}F als Vergleich zunächst aus. Die Δ -Werte von ^1H 75,76,77 und ^{13}C 78 liegen dagegen in der Größenordnung von 2 bis 3ppm, die man erwartet, wenn man (1) und (2) als Ursache dafür ansieht (s.a. Tab.6/4). Für die Verbindungen 6/XI und 6/XII findet man mit +4.6 bzw. +4.2ppm im Vergleich zu den Änderungen der chem. Verschiebung für die Phenylprotonen von +2.9 und 2.6ppm überraschend hohe Werte für $\Delta^{11}\text{B}$, die sich durch (1) und (2) nicht mehr zwanglos erklären lassen, zumal wenn man davon ausgeht, daß die π -Wechselwirkung zwischen Phenylrest und Bor durch die Komplexierung verringert werden sollte. Eine Erklärungsmöglichkeit ist in (3) zu sehen.

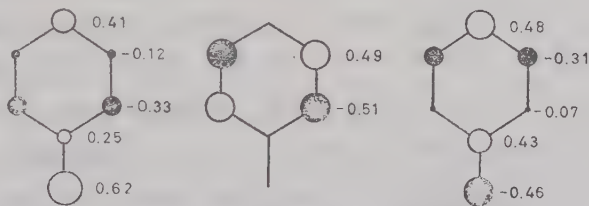


Abbildung 6/1

π_1^* (LUMO)

π_2^*

π_3^*

Die drei tiefsten, unbesetzten Orbitale von PhBMe_2 vom π -Typ

In Abb.6/1 sind die drei energetisch am tiefsten liegenden, unbesetzten π -Orbitale des Phenylmethylborans schematisch dargestellt. Man sieht, daß alle drei gemessen an Symmetriekriterien zur Überlappung mit einem d-Orbital des Metalls befähigt sind. Aber nur π_1^* und π_3^* haben am Bor einen endlichen Koeffizienten. Das bedeutet, wenn vom Metall Elektronendichte in einem Rückbindungsmechanismus

an den Phenylring abgegeben wird, erhöht sich nur bei π_1^* und π_3^* die π -Elektronendichte am Bor. (Dabei kann die Wechselwirkung zwischen einem besetzten Metall-d-Orbital und π_3^* aus energetischen Gründen vernachlässigt werden.) Wenn tatsächlich eine Rückbindung zwischen Metall und Phenylring existiert, folgt aus diesen Überlegungen, daß das ^{11}B -NMR-Signal zu höherem Feld verschoben wird²², und zwar umso stärker, je weniger von den übrigen Liganden am Bor π -Elektronendichte geliefert wird.

Zur Unterstützung dieser Überlegungen wäre $\Delta^{13}\text{C}$ des Aldehydkohlenstoffs in Benzaldehydtricarbonylchrom von Interesse. Leider ließen sich die entsprechenden Daten nicht in der Literatur finden. Einen Hinweis auf die Brauchbarkeit der Modellvorstellung liefert noch die folgende Tatsache: Während die Protonen der Methylgruppe des p-Tolylaldehyds bei der Komplexbildung nur um 0.05ppm zu höherem Feld verschoben werden, wandert das Signal des Aldehydprotons um 0.43ppm Hochfeld. $\Delta^1\text{H}$ des Methylsignals sollte eine Folge von (1) und (2) sein, während sich die viel größere Änderung für das Signal des Aldehydprotons mithilfe von (3) zwanglos verstehen läßt. Der Abstand beider Protonenarten vom aromatischen Ring ist annähernd gleich groß, so daß der Beitrag von (1) und (2) zu $\Delta^1\text{H}$ für beide nicht sehr unterschiedlich sein sollte. Der Unterschied besteht vielmehr darin, daß die Aldehydgruppe ein π^* -Orbital besitzt, in das π -Elektronendichte aus dem π^* -Orbital des Aromaten übernommen werden kann, die "aus den d-Orbitalen des Metalls stammt".

Die geringere Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von 6/VII, 6/VIII und 6/X läßt sich damit erklären, daß die Wechselwirkung zwischen den n_{O} bzw. n_{N} und p_{ZB} viel stärker ist und den oben

diskutierten Effekt zurückdrängt.

Bei 6/XIII konkurrieren zwei Boratome um die π -Elektronendichte, was zu einer Verringerung des Abschirmungsgewinns führen muß (grob gerechnet beträgt er nur noch die Hälfte).

Obwohl auch der Gang der CO-Frequenzen (s. Abschnitt 6.3.2) für die hier angestellten Überlegungen spricht, ist die Modellvorstellung doch noch sehr roh und es bedarf noch vieler Messungen, ehe sie als gesichert angesehen werden kann. So ist $\delta^{11}\text{B}$ vom Pyridinaddukt von 6/VIII -5.1ppm und das Signal des Addukts von Phenyl-dimethylborsäureester kommt bei -5.2ppm , d.h. $\Delta^{11}\text{B}$ beträgt 0.1ppm , während beim Addukt von 6/XI und dem Addukt des Liganden die Differenz 2.0ppm beträgt. In diesem Fall spielt offensichtlich die Lewisacidität der Borverbindung eine wichtige Rolle.

Die Tieffeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale der Verbindungen 6/I bis 6/VI gegenüber dem freien Liganden ist leicht zu verstehen. Durch die Komplexierung des Arylrestes entsteht eine Konkurrenz um die n -Elektronen der Heteroatome zwischen Bor und Metall, d.h. es wird Elektronendichte in Richtung auf den Arylrest verschoben, die Folge ist die beobachtete Tieffeldverschiebung. Da geeignete freie Orbitale fehlen, ist eine Rückgabe von π -Elektronendichte an den Heterocyclus nicht möglich.

$\Delta^{11}\text{B}$ ist aber offensichtlich auch von der Art des Heterocyclus abhängig. Während die Werte bei 6/I bis 6/III sehr ähnlich sind, weichen die von 6/IV, 6/V und 6/VI ab, weil sie ein anderes Ringgerüst besitzen.

6.3.1.2 ^1H -NMR-Untersuchungen

In Tab. 6/4 sind die ^1H -NMR-Daten der dargestellten Tricarbonylchromkomplexe und der freien Liganden paarweise aufgeführt. Erwartungsge-

maß⁷⁵⁻⁷⁷ werden die Signale der Arylprotonen durch die Komplexbildung um 2 bis 3ppm zu höherem Feld verschoben. Das Aussehen der einzelnen Spektren im Arylbereich variiert von Verbindung zu Verbindung sehr stark. Zwar werden in jedem Fall die Unterschiede zwischen o-, m- und p-Protonen größer; eine eindeutige Zuordnung war jedoch nur bei 6/XI durch ein Doppelresonanzexperiment möglich, wo das Signal bei 5.08ppm beim Einstrahlen der ¹¹B-Resonanzfrequenz deutlich aufschärft.

Interessant scheint noch folgender Befund: Während man beim freien Liganden von 6/XIII im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal für die Arylprotonen beobachtet, findet man für den Komplex drei. Eine Kopplung scheidet aus, da sich der Abstand in Hz zwischen den drei Signalen beim Übergang vom 60 MHz- auf ein 100 MHz-Gerät ändert. Die Erklärung, es handle sich um die Rotationsisomere a und b (s.Abb.6/2), ist ebenfalls nicht stichhaltig, da die Protonenspektren von 6/XIII zwischen 40 und 80°C praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigen (s.Abb.6/3)

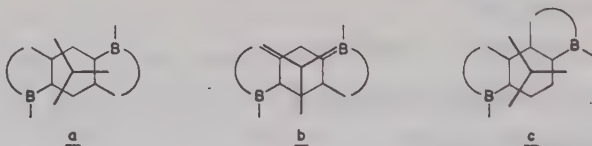


Abbildung 6/2 Denkbare Isomere von 6/XIII (s.Text)

Möglicherweise entsteht aber beim Aufarbeiten von 6/XIII das Isomere c, da die C-C- und die B-C-Bindung durch die Komplexbildung labilisiert werden und sowohl die Reaktions- wie auch die Aufarbeitungsbedingungen recht drastisch sind (s.Versuchsteil).

Tabelle 6/4 ¹H-NMR-Daten der Tricarbonylkomplexe und der Liganden

Verbindung	¹ H [ppm] gegen iTMS	NR	BR'	andere	Lösungsmittel
6/I	6.25 u. 5.38 ^a	-	7.51		DMF
	7.8 u. 7.45 ^{a, e}	-	7.0 ^{a, e}		CH ₂ Cl ₂
6/II	4.97 u. 4.47 ^a	2.56	7.27 u. 7.16		C ₆ D ₆
	7.47 ^a	3.32	7.04		CH ₂ Cl ₂
6/III	6.1 u. 5.25 ^a	-	0.53		DMF
	6.86 ^a	-	0.56		CH ₂ Cl ₂
6/IV	5.3, 4.79 u. 4.28 ^a	-	0.51		C ₆ H ₆
	7.0 ^a	-	0.66		CH ₂ Cl ₂
6/V	4.56 ^a	6.37	~1.33 u. ~0.93 ^a		CH ₂ Cl ₂
	6.82 ^a	7.42	1.4 u. 0.96 ^a		CH ₂ Cl ₂
6/VI	6.97 ^f , 6.43 ^f u. ~3.5 ^{g, a}	-	0.5		DMF
	6.97 u. 6.22 ^a	-	0.25		CH ₂ Cl ₂
A	7.47 ^f u. 3.5 ^{g, a}	6.08	-		DMF
	7.05 u. 6.72 ^a	5.39			DMF
6/VII	5.41 ^a	2.78	-	[¹³ C _{NCH₃} : -34.1 ± 0.5 ppm; J _{CH} : 135 ± 1 Hz] ^d	CDCl ₃
PhB(NMe ₂) ₂	7.23	2.6	-		CH ₂ Cl ₂
6/VIII	5.27, 4.7 u. 4.51	-	-	3.44 (OCH ₃)	C ₆ H ₆
PhB(OMe) ₂	7.66 u. 7.28 ^a	-	-	3.59 (OCH ₃)	C ₆ D ₆
6/IX ^c	7.15 ^f , 5.5 ^g , 5.04 ^g , 4.6 ^{g, a}	-	-		C ₆ D ₆
Ph ₃ B ₃ N ₃ H ₃	7.95 u. 7.38 ^a	6.4	-		THF
6/X	5.98 u. 5.55 ^a	6.2	-		THF
6/XI	5.08(o) ^d , 4.85 u. 4.34 ^a	-	1.08 (CH ₃ ; J _{CH₂H} : 5.5 Hz); 2.2 bis 0.75 (CH ₂)		C ₆ H ₆
	7.84 u. 7.33 ^a	-	1.3 (CH ₃ ; J _{CH₂H} : 5 Hz); 2.1 bis 0.7 (CH ₂)		C ₆ D ₆
6/XII	5.25, 4.97 u. 4.38 ^a	-	1.6 u. 1.27 ^a		C ₆ H ₆
PhB	7.75 u. 7.25 ^a	-	1.6		C ₆ D ₆
6/XIII	5.76, 5.57 u. 5.25	-	2.74 (H _a) ^b ; 1.65 (CH ₃ u. CH ₂) ^a ; 1.08 (CH ₃ von Pr ¹)		C ₆ H ₆
	7.95	-	3.26 (H _a ; J _{CH₃-H_a} : 7 Hz; J _{Me, CH₂-H_a} : 3.5 Hz) 1.72 (CH ₃ Pr ¹ ; J: ~4 Hz), 2.33 (CH ₃) 2.0 bis 1.0 (CH u. CH ₂)		C ₆ D ₆

a) Flächenschwerpunkt; b) breites Multiplett; c) bei 95°C; d) bestimmt durch Doppelresonanz von Dr.B.Wrackmeyer; e) Zuordnung unsicher; f) frei; g) komplexiert.

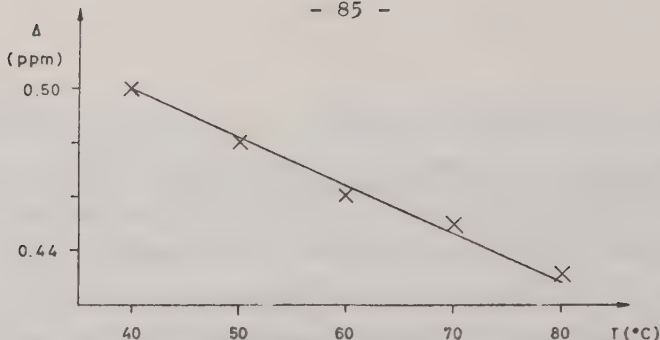


Abbildung 6/3 Temperaturabhängigkeit der Differenz der chem. Verschiebung der Arylprotonen bei 6/XIII.
(Δ: Abstand der beiden äußeren Signale)

Das ^{11}B -NMR liefert keine zusätzliche Information, da das Signal sehr breit ist ($h_{1/2} = 2070 \text{ Hz}$) und das Signal symmetrisch erscheint.

Das IR-Spektrum von 6/XIII weist im CO-Bereich nur drei Banden auf, nämlich die A_1 -Schwingung und die - wegen der Aufhebung der lokalen C_{3v} -Symmetrie^{73,83} - geringfügig aufgespaltene E-Schwingung. Daraus ist keinerlei Hinweis auf Isomere zu entnehmen, so daß das Problem vorerst ungelöst bleibt (s.a. 6.3.3).

6.3.2 Diskussion der IR-Daten

Um die Herabsetzung oder die Erhöhung der CO-Valenzfrequenzen in Carbonylkomplexen verständlich zu machen, diskutiert man die beiden Grenzstrukturen I und II⁸⁰, die gleichzeitig den Mechanismus der "synergetischen Bindung" erhellen:



Demnach sollte erhöhte Ladungsdichte am Metallatom - z.B. durch einen starken σ -Donor-Liganden oder eine negative Ladung in ionischen Komplexen - die zunehmende "Aufrichtung" einer CO-Bindung zur Folge haben, was bedeutet, daß die Grenzstruktur I zunehmendes Ge-

Tabelle 6/5 CO-Frequenzen der Arentricarbonylchromkomplexe
6/I bis 6/XIII und von Vergleichsverbindungen

Verbindung		$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$		Lösungsmittel	
		A_1	E		
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1951 (s)	1870 (s)	1812 ^a (w)	C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1960 (s)	1884 (m) 1872 (m)		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1950.5 (s)	1868 (s)	1808 ^a (w)	C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1958 (s)	1879 (s)	1820 ^a (w)	C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1955.5 (s)	1879 (s)	1807 ^a (w)	C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1952 (s)	1877 (s) 1873 (sh)	1808 ^a (w)	C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		2005.5 (m) 1936 (m)	1882 (s) 1862 (m-s)	1829 (s)	THF
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1964	1887		Toluol
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1951	1863		CH_2Cl_2
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1962.5	1886		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1975 (s)	1907 (s) 1904 (s)	1872 ^a (w)	C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1981 (s)	1912.5 (s)	1878 ^a (w)	C_6H_{12}
$[(\text{CO})_3\text{CrPh}]_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Ph}$		1970 (s)	1899 (s)	1810 ^a (w)	C_6H_6
$[(\text{CO})_3\text{CrPh}]_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$		1970 (s) 1949 (w)	1899 (s)		C_6H_6
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1985.5 (s)	1922 (s)	1912 (sh)	C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1985.5 (s)	1922.5 (s)	1918 (sh)	C_6H_{14}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1974 (s)	1917 (s) 1905 (s)		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1978 (w)	1914 (m) 1908 (m)		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1988 (w) 1979 (s)	1910 (s)		$\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_5\text{H}_{12}$
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1982	1915		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1978	1909		C_6H_{12}
$(\text{CO})_3\text{Cr}$		1990	1932 1922		C_6H_{12}

a) ¹³CO-Schwingung

b) nicht in Substanz isoliert

c) Nebenprodukt

wicht erhält. (Eine genauere, wenn auch aufwendigere Beschreibung der Verhältnisse erlaubt die MO-Theorie^{81,82,88}.)

Um die Zahl der IR-aktiven Schwingungen vorherzusagen, bedient man sich der Gruppentheorie. Benzoltricarbonylchrom besitzt C_{3v} -Symmetrie. Infolgedessen erwartet man zwei Banden im CO-Bereich (A_1 und E). Stört man die Symmetrie durch den Ersatz eines H-Atoms durch eine Methylgruppe am Benzolring, stellt sich die Frage, ob die Störung groß genug ist, daß eine Aufspaltung der E-Schwingung beobachtbar wird. F.A.Cotton et al. führten aufgrund ihrer Messungen den Begriff der lokalen Symmetrie⁸³ ein, der besagt, daß bestimmte Substituenten am Benzol keine Aufspaltung der ohnehin breiten E-Banden bewirken können. Neuere Untersuchungen⁷⁹ zeigen jedoch, daß der Begriff der lokalen Symmetrie nur mit äußerster Vorsicht zu gebrauchen ist, da die nicht beobachtete Aufspaltung eher auf die ungenügende Auflösung als auf eine scheinbare Symmetrie zurückzuführen ist. So gelang z.B. die Auflösung der Aufspaltung der E-Bande in Toluoltricarbonylchrom⁷⁹, die in vielen Veröffentlichungen als eine Bande zitiert wird^{84,85}.

Neben der Tatsache, daß die Entartung der E-Schwingung durch Substitution aufgehoben wird, ist die Lage der CO-Valenzfrequenzen (s.o.) von Interesse, denn im Zusammenhang mit den ^{11}B -NMR-Werten läßt sie Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in den hier dargestellten Arentricarbonylchromkomplexen zu.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den Tricarbonylchromkomplexen der Benzoverbindungen und denen der Phenylborverbindungen ist aus Tab.6/5 sofort zu entnehmen, nämlich, daß sowohl die A_1 - wie auch die E-Schwingung um 20 bis 30 cm^{-1} bei ersteren gegenüber letzteren bathochrom verschoben sind. Dieser einheitliche Trend ist

auffallend, wobei allerdings darauf hinzuweisen ist, daß der Lösungsmittelwechsel einen shift von 10 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen zur Folge hat, wie man Tab.6/5 entnehmen kann. Wenn man das berücksichtigt, bleibt eine mittlere Differenz für die A_1 -Schwingung von $\overline{\Delta\nu}_{A_1} = 18[\text{cm}^{-1}]$, die mit Sicherheit als signifikant anzusehen ist.

Akzeptiert man die Modellvorstellung (s.o.) für die Bindung des CO an das Metall, kann man für die Benzoverbindungen (6/I bis 6/VI und A) ein größeres Gewicht der Grenzstruktur I annehmen, während bei den Phenylborverbindungen (6/VII bis 6/XIII) II einen größeren Anteil an der Gesamtwellenfunktion erhält. Das heißt mit anderen Worten, daß sich die Elektronendichte am Metall durch die Komplexierung bei den Benzoverbindungen stärker als bei den Phenylverbindungen erhöht.

Sieht man dieses Ergebnis unabhängig von dem der ^{11}B -NMR-Spektroskopie, kann man sagen, daß durch die freien Elektronenpaare der direkt an den aromatischen Ring gebundenen Heteroatome die Elektronendichte am Metall so stark erhöht wird, daß ein kräftiger, bathochromer shift der CO-Valenzschwingungen resultiert. Da das Bor dagegen nicht über n-Elektronen verfügt, wird bei einer Substitution am aromatischen Kern nur induktiv ein geringer Einfluß auf die CO-Frequenzen ausgeübt (vgl. 6/VII, 6/VIII, Benzol- und Toluoltricarbonylchrom). Ohne Kenntnis der ^{11}B -NMR-Daten würde es auch nicht wundern, daß die Frequenzen für 6/XI und 6/XII auf Benzoltricarbonylchrom bezogen um 3 cm^{-1} hypsochrom verschoben werden, da so kleine Differenzen verschiedene Ursachen haben können, obwohl in diesem Zusammenhang daran erinnert werden muß, daß $\text{EN}_\text{B} < \text{EN}_\text{C}$ ist, d.h. aufgrund des induktiven Effekts würde man die CO-Frequenzen von 6/XI

und 6/XII unterhalb der von Toluoltricarbonylchrom erwarten. Sieht man die Ergebnisse jedoch im Zusammenhang mit den ^{11}B -NMR-Daten, kann man sagen, daß sich der Verlauf der CO-Frequenzen gut mit den Überlegungen in Einklang bringen läßt, die zur Erklärung von $\Delta^{11}\text{B}$ angestellt wurden (s. 6.3.1.1). (Die Korrelation von CO-Frequenzen und NMR-Daten wurde z.B. auch schon von R.Schmutzler⁸⁷ und von B.E.Mann⁸⁹ vorgenommen.)

In Abschnitt 6.3.1.1 wird, um die überraschend große Hochfeldverschiebung der ^{11}B -NMR-Signale von 6/XI und 6/XII zu erklären, angenommen, daß über ein unbesetztes, symmetriegerechtes π^* -Orbital des Arylrestes Elektronendichte vom Metall auf das Bor - in dessen p_z -Orbital - übertragen wird. Daß der Wechselwirkungsmechanismus auf diesem Weg und nicht direkt verlaufen muß - vorausgesetzt er existiert - ergibt sich aus den beiden folgenden Überlegungen:

- a) Der Abstand zwischen Bor und Chrom ist mit ca. $3.5 \text{ \AA}$ für eine direkte Wechselwirkung schon zu groß (Werte s.Lit.90 u. 146).

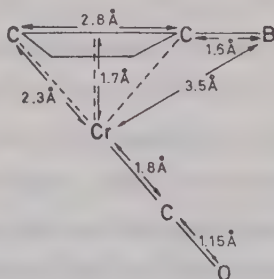


Abbildung 6/4 Ungefähre Bindungslängen in Phenylbortricarbonylchrom-komplexen

Aus diesen Gründen ist eine direkte Wechselwirkung zwischen Bor und CO noch weniger wahrscheinlich.

- b) Der Mangel an geeigneten Gruppenorbitalen schließt eine unmittel-

bare Wechselwirkung zwischen Bor und CO auch aus. D.L.Lichtenberger und R.F.Fenske⁹¹ konnten zeigen, daß die erhöhte Ladungsdichte in den CO-Gruppen bei Cyclopentadienyl-Metall d⁶-Komplexen im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen nicht vom Liganden, sondern vom Metall stammt.

Welcher Verlauf der CO-Frequenzen ist zu erwarten, wenn man von den Überlegungen aus Abschnitt 6.3.1.1 ausgeht? Zunächst seien die Benzoborolane betrachtet. Die o-Substitution des Benzols durch zwei Atome, die über ein n-Elektronenpaar verfügen, erhöht die Ladungsdichte am Metall offensichtlich deutlich, so daß die ν_{CO} stark abgesenkt werden (vgl.Tab.6/5). Ein Vergleich der Frequenzen von 6/I und Tetramethyl-o-phenylendiamintricarbonylchrom zeigt, daß der Ringschluß wenig Änderungen bewirkt. Der negative $\Delta^{11}\text{B}$ -Wert zeigt ja auch, daß bei der Komplexbildung Elektronendichte aus dem Heterocyclus entnommen wird.

Die deutlich zu höheren Wellenzahlen verschobenen CO-Banden des o-Aminothiophenoltricarbonylchrom im Vergleich zum Tetramethyl-o-phenylendiamin - und p-Tolyldimethylamintricarbonylchrom sind in diesem Zusammenhang interessant. (Da die zuletzt genannte Verbindung in C₆H₁₂ gemessen wurde, muß man vom angegebenen Wert näherungsweise 10 cm⁻¹ abziehen.) Hier spielt die π -Akzeptorfähigkeit des Schwefels gemäß den hier dargelegten Überlegungen die entscheidende Rolle^{III}.

Beim Übergang zu den Phenylborankomplexen ist der gegenüber Benzoltricarbonylchrom schon erwähnte, geringe bathochrome shift auffallend, bei 6/XI und 6/XII erfolgt sogar eine geringe hypsochrome Verschiebung. Diese Ergebnisse lassen sich mithilfe der Modellvorstellung leicht verstehen, genauso die kurzwellige Verschiebung im Acetophenontricarbonylchrom. In 6/VII bis 6/X sind außer der Phenyl-, Amino- bzw. Oxygruppen an das Bor gebunden. Das bedeutet, daß ein großer

Teil der Akzeptorkapazität des Bors durch die Wechselwirkung mit den n-Elektronenpaaren der Heteroatome verbraucht und damit die Ladungsdichteübertragung vom komplexierten Arylrest zum Bor zurückgedrängt wird. Bei 6/XI und 6/XII ist dagegen die Wechselwirkung nicht gestört, was sich an den CO-Frequenzen ablesen läßt. (6/XIII muß, da der aromatische Kern auch noch durch zwei Alkylreste p-substituiert ist, mit p-Xyloltricarbonylchrom verglichen werden, dessen CO-Banden bei 1974 und 1905 cm^{-1} liegen⁸⁵.) Trennt man das Bor durch eine CH_2 -Gruppe vom Phenylrest, wie es beim 1-Benzyl-3-methylborolantricarbonylchrom der Fall ist, hat man praktisch dieselben Verhältnisse wie in der Toluolverbindung. Da Sauerstoff wesentlich elektronegativer als Bor ist, wundert die stärkere, hypsochrome Verschiebung von Acetophenontricarbonylchrom gegenüber 6/XI und 6/XII nicht (s.a. Anm.160).

Falls die hier angestellten Überlegungen richtig sind, lassen sich folgende Vorhersagen machen:

Verbindung	Trend ν_{CO}	Trend $\delta^{11}\text{B}$
$(\text{CO})_3\text{Cr}$  Alkyl	wie in o-Xylol	± 0
$(\text{CO})_3\text{Cr}$  Alkyl	hypsochrom	+
$(\text{CO})_3\text{Cr}$  Alkyl	wie in Benzol	gering +

6.3.3 Diskussion der Massenspektren einiger Tricarbonylchromkomplexe

6.3.3.1 Vorbemerkungen

In den Schemata 6/1 bis 6/8 sind Zerfallswege von 6/III bis 6/V, 6/VII, 6/VIII, 6/XI, 6/XII und 6/XIII formalisiert wiedergegeben. Da es sich bei den Massenspektren nicht um hochaufgelöste Spektren

handelt, war die Zuordnung aller beobachteter Peaks bei weitem nicht möglich, außerdem konnten wegen des Fehlens mancher metastabiler Peaks nicht alle Fragmentierungen zweifelsfrei festgelegt werden.

Die Intensitätsangaben sind zum Teil mit einem recht großen Fehler behaftet (bis max. 10 Relativprozent), weil der Vergleich zweier Spektren, die mit verschiedener Verstärkung aufgenommen wurden, aus apparativen Gründen nur bedingt möglich ist.

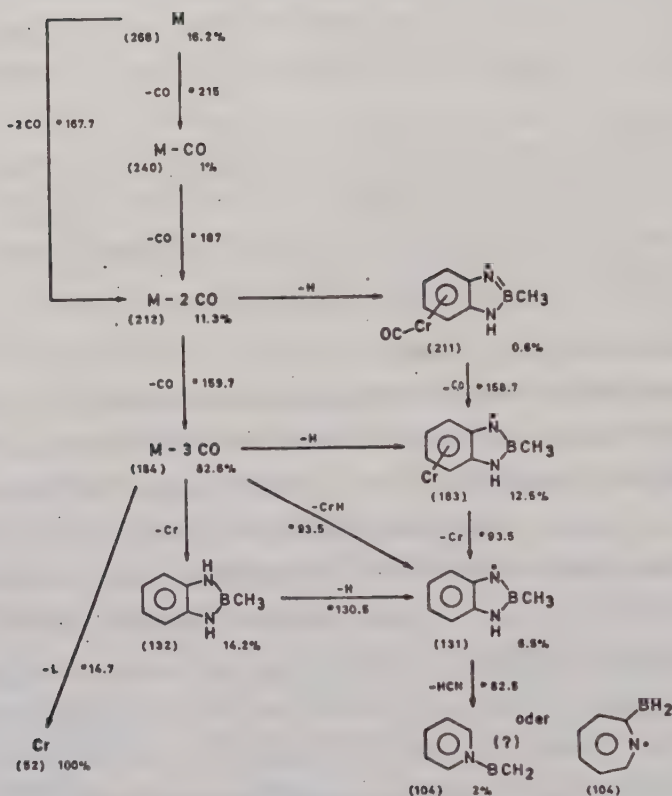
6.3.3.2 Diskussion und Vergleich

Die Massenspektren von Benzol-Übergangsmetallkomplexen sind recht unkompliziert, da der Zerfall hauptsächlich in der Abspaltung der intakten Liganden besteht^{93,94}. Ersetzt man dagegen ein H-Atom am Benzolring im Komplex durch mehratomige Reste, solche Untersuchungen wurden von J. Müller et al.^{92,95} durchgeführt, ist zu erwarten, daß neben der Ablösung des intakten Liganden vom metallischen Zentrum seine Spaltung und Umlagerungsprozesse an Gewicht gewinnen. Die unter dem Einfluß des metallischen Zentrums erfolgenden Umlagerungen sind z.T. recht überraschend, jedenfalls wenn man sie mit den gewohnten chemischen Maßstäben mißt⁶⁵ (s. Schema 6/1-6/8). Deswegen ist eine vollständige Aufklärung der Zerfallswege sehr schwierig. Aber auch wenn die Schemata nicht vollständig sind, erlauben sie einige Rückschlüsse und enthalten wichtige Informationen.

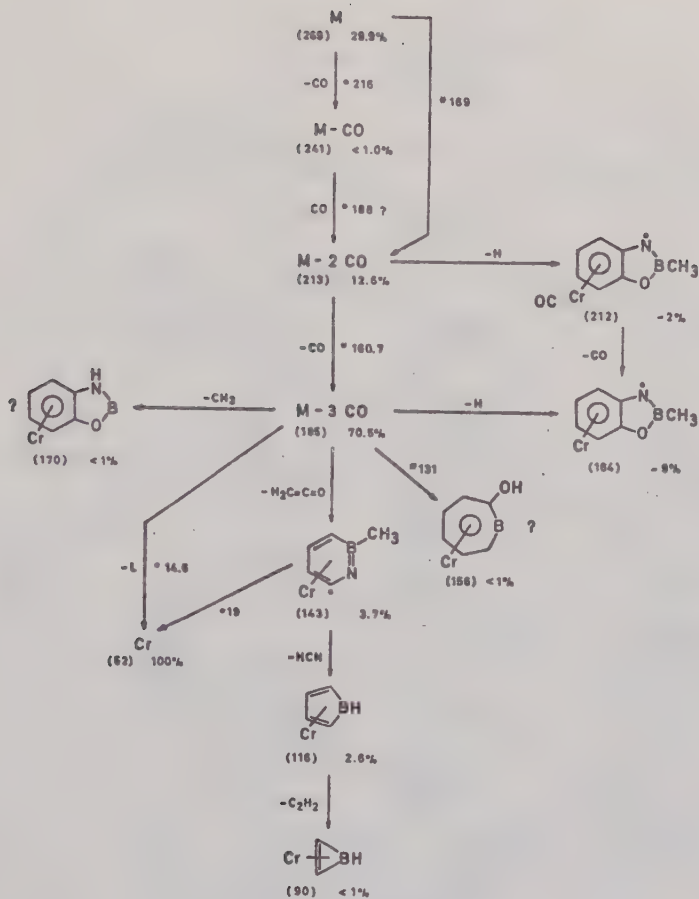
Wie erwartet ist das Metall vorwiegend der Träger der positiven Ladung, was sich an zwei Dingen bemerkbar macht:

(1) Die Bruchstücke, die das Metallatom noch enthalten, weisen durchschnittlich eine viel höhere Intensität auf als die ohne Metall.

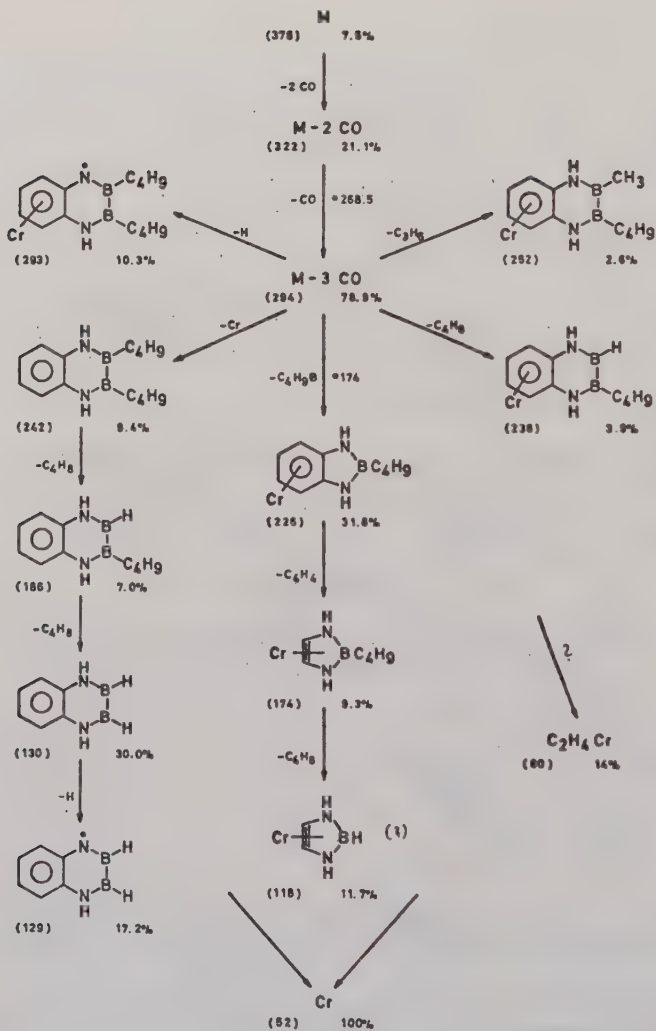
(2) Bis auf die Massenspektren von 6/VII, 6/VIII und 6/XII



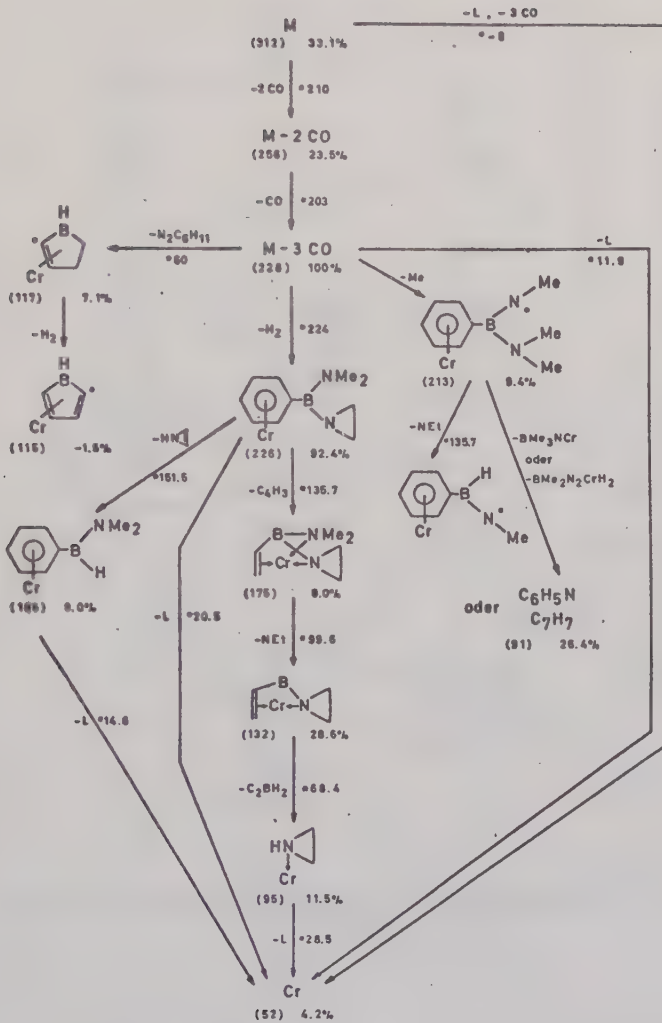
Schema 6/1 Abbau von 6/III im Massenspektrometer bei 70 eV



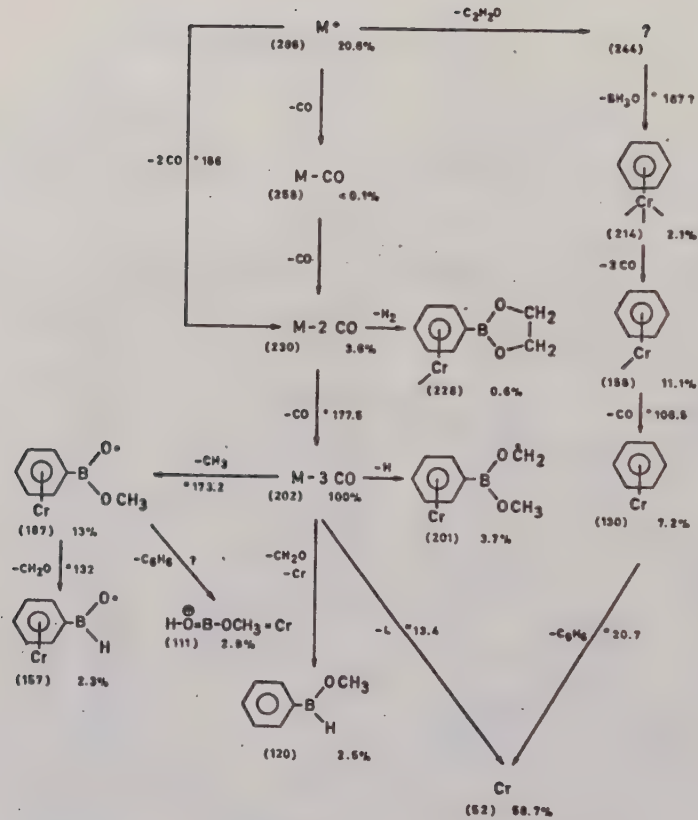
Schema 6/2 Abbau von 6/IV im Massenspektrometer bei 70 eV



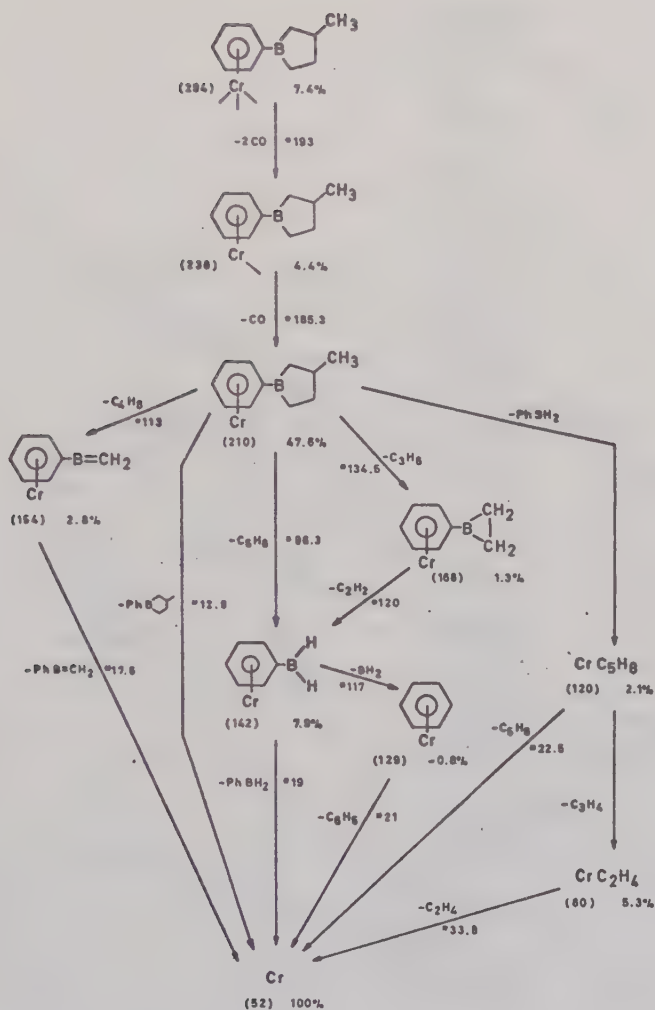
Schema 6/3 Abbau von 6/V im Massenspektrometer bei 70 eV



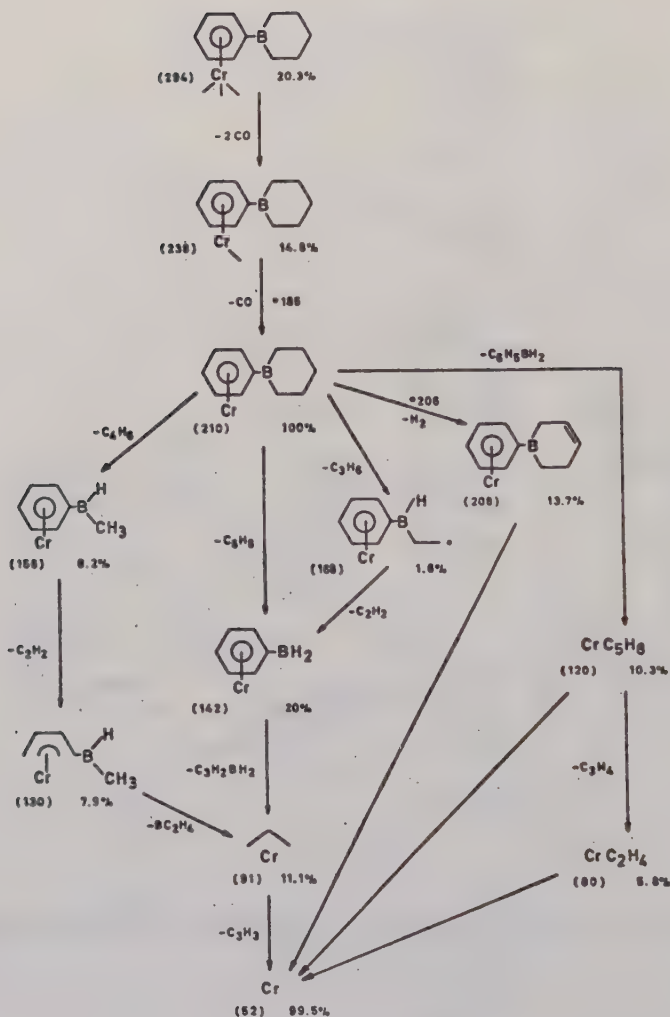
Schema 6/4 Abbau von 6/VII im Massenspektrometer bei 70 eV



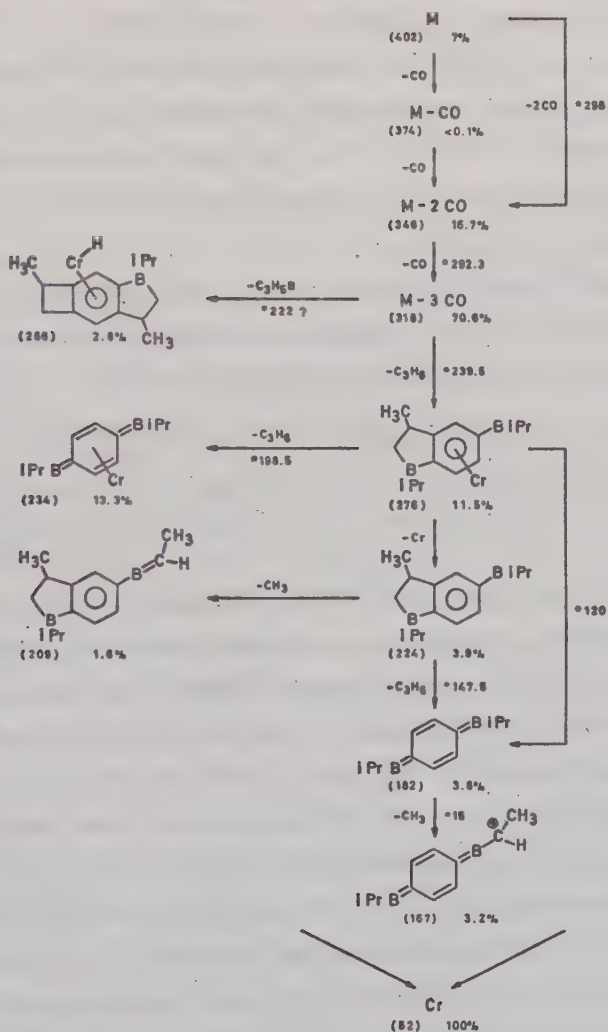
Schema 6/5 Abbau von 6/VIII im Massenspektrometer bei 70 eV



Schema 6/6 Abbau von 6/XI im Massenspektrometer bei 70 eV



Schema 6/7 Abbau von 6/XII im Massenspektrometer bei 70 eV

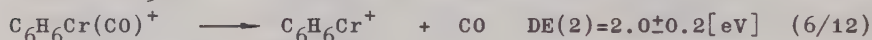
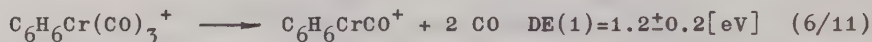


Schema 6/8 Abbau von 6/XIII im Massenspektrometer bei 70 eV

besitzt der Cr^+ -Peak die höchste relative Intensität ($\cong 100\%$). In den drei anderen Fällen ist dies der $(\text{M}-3\text{CO})^+$ -Peak.

Evident ist die Abweichung allerdings nur bei 6/VII und 6/VIII. In diesen beiden Fällen scheinen die Heteroatome N bzw. O mit Cr um die positive Ladung zu konkurrieren. Bei 6/VII zeigt sich das auch noch darin, daß der Peak 226 (m/e) noch mehr als doppelt so intensiv ist wie der von Cr^+ .

J.Müller und P.Göser⁹² bestimmten mithilfe des Ionisierungspotentials (IP) und der Auftrittspotentiale (AP) die zu den folgenden Gleichungen gehörenden Dissoziationsenergien (DE).



Aus diesen Werten kann man unmittelbar entnehmen, daß die Fragmentierung des Liganden, soweit sie in nennenswertem Umfang erfolgt, weniger als 2.4 eV erfordern darf. Spaltungsreaktionen, die weniger als 2.0 eV benötigen, treten sogar in Konkurrenz zum CO-Verlust. (Siehe die Abspaltung von H^+ bei 6/III, 6/IV und 6/VIII.)

Beim genaueren Vergleich der Zerfallschemata findet man, daß bei den Verbindungen mit großen Alkylresten am Bor relativ leicht Dehydroborierung eintritt (s. 6/V, 6/XI und 6/XII). Bei 6/XIII wird unerwarteterweise keine Dehydroborierung beobachtet. Verwunderlich ist hier dagegen nicht, daß der Ring leichter gespalten wird als daß das Bor die Isopropylgruppe verliert. In diesem Fall müßte sich ja wieder ein lineares Boreniumkation bilden (s.3.3.3).

Die Spektren von 6/XI und 6/XII ähneln sich recht stark. Unterschiedlich sind die Intensitäten der Bruchstücke. Weiterhin wird aus

dem Fünfring in 6/XI kein H_2 abgespalten, während beim Sechsring unter H_2 -Verlust eine Doppelbindung ausgebildet wird. Auffallend ist auch die unterschiedliche Anzahl an metastabilen Peaks, was ebenso wie die chemische Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals auf die Spannung im Fünfring hinweist.

Am kompliziertesten ist der Zerfall von 6/VII, das heißt von (M-3CO) aus tritt nicht nur eine starke Verzweigung des Zerfalls ein, sondern die Population der einzelnen Zweige ist zudem recht groß. So weist z.B. der Peak bei 95 (m/e) noch eine Intensität von 11.5% auf, obwohl es bis dahin von M^+ aus sechs Abbauschritte sind. Dieser Befund ist zum einen darauf zurückzuführen, daß sich die positive Ladung -wie erwähnt- nicht hauptsächlich am Metallatom, sondern auch an den Stickstoffatomen befindet, zum anderen ist anzunehmen, daß die freien Elektronenpaare der N-Atome nach Abspaltung der CO-Gruppen die frei gewordenen Koordinationsstellen am Chrom besetzen können und sich der Übergangszustand für Umlagerungsreaktionen damit energetisch gesehen günstig gestaltet⁹².

7 Experimenteller Teil

7.1 Versuchsbedingungen und Meßinstrumente

Da fast alle der benutzten Ausgangsverbindungen sehr feuchtigkeits- und oxidationsempfindlich waren, wurde grundsätzlich unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit gearbeitet, das heißt die benutzten Apparaturen vor der Benutzung im HV ausgeheizt und mit Inertgas (nachgereinigter N_2 oder Spezialargon von Linde) gefüllt. Für die Umsetzungen und die Reinigungsoperationen wurden Schlenkapparaturen und eine normale Hochvakuumapparatur verwendet. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach den gängigen Verfahren in N_2 -Atmosphäre.

Die Massenspektren wurden auf einem Atlas CH7-Gerät, die 1H -NMR-Spektren auf einem Varian A60-Spektrometer und die ^{11}B -NMR-Spektren auf einem Varian HA 100-Gerät aufgenommen. Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin Elmer IR-Spektrographen 325, und zwar als Nujol- und Hostaflon-Emulsion soweit es Feststoffe waren, während die flüssigen Verbindungen kapillar vermessen wurden. Die Aufnahme der CO-Frequenzen erfolgte in Lösung in Flüssigkeitsküvetten (Schichtdicke 0.103 mm) der Firma Perkin Elmer, wobei die Banden des Lösungsmittels mithilfe einer zweiten Küvette kompensiert wurden. Die PE-Spektren wurden auf einem PS 16 der Firma Perkin Elmer gemessen. Als Eichgase wurden Xe (12.127 eV) und Ar (15.755 eV) verwendet.

Die Analysenwerte (C, H und N) wurden durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Hauses bestimmt.

Für Bestrahlungen stand ein Quecksilber-Hochdruckbrenner IQ-150 der Firma Hanau zur Verfügung.

7.2 Ausgangsverbindungen

7.2.1 Gekaufte Verbindungen

Die Aufzählung enthält nur die Ausgangschemikalien, die nicht in den Chemikalienausgaben erhältlich waren. In der Klammer sind die Lieferfirmen angegeben.

NH_3 und gasförmige Amine (BASF-Ludwigshafen); $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (BASF); $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Heinel); t-Butyllithium (Roth); n-Butyllithium (Metallgesellschaft); BCl_3 und BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); o-Phenylendiamin, o-Aminophenol, o-Aminothiophenol, 1.8 Diaminonaphthalin, Benzimidazol und $\text{Me}_2\text{AsO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Schuchardt), 3.4-Dimercaptotoluol (Ega-Chemie), Methylchlorid (Schießl-München), Trimethylchlorsilan (BASF), FeCl_2 wasserfrei (Merck-Schuchardt), 1.2-Dimethylhydrazinhydrochlorid (Merck-Schuchardt), tert. Butyl- und Benzylmercaptan (Merck-Schuchardt), Tetraphenylzinn (BASF)

7.2.1.1 Nicht selbst dargestellte Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

TADBM^{9,21} (D.Nölle); 1-Phenyl-3-methylborolan¹⁴⁴, 1-Phenylborinan, 2-Chlor-4.5-benzo-1.3.2-dioxaborolan¹⁴⁵, Triphenylborazin¹⁴⁹ und 2.3-Dibutyl-1.4-diaza-2.3-diboranaphthalin¹¹⁷ (B.Wrackmeyer); 3.7-Dimethyl-1.5-iso-propyl-9,3,5,6-tetrahydro benzo-[1.2-6.4.5.6']-diborat¹⁴³ (R.Köster u.W.Fenzl)

7.2.2 Nach Literaturvorschriften dargestellte Verbindungen

Um einerseits die Aufzählung der dargestellten Ausgangsverbindungen so vollständig wie möglich zu machen, damit der Zugang an ihnen erleichtert wird, andererseits diese Aufstellung im Rahmen zu halten,

werden die Verbindungen nur als Formel geschrieben und mit dem entsprechenden Literaturzitat versehen. Nur in Fällen, wo es angebracht erscheint, werden weitere Hinweise gegeben.

7.2.2.1 Borverbindungen

$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und CH_3BBr_2 ^{18,99}; $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BCl}_2$ ¹¹³; $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ ¹¹⁴; $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BCl}_2$ und CH_3OH in CH_2Cl_2 ; $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹¹⁵; $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ¹¹⁶; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ durch Komproportionierung von $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und BCl_3 im Verhältnis 1:2; $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹¹⁷; $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{N}_3\text{H}$ (TADBH)^{9,21}; $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCH}_3$, $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BSCH}_3$ nach der von B.Wrackmeyer⁴⁶ verbesserten Bleisalzmethode von R.H.Cragg et al.^{47,118}; $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BCl}$ und $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{BBr}$ ¹⁶; $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)]_2\text{BAS}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁵; 3/VII, 3/XI, 3/XII, 3/XV¹²², 1.3-Dimethyl-2-phenyl-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin und 1.2.3-Trimethyl-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin wurden alle nach dem von K.Niedenzu et al.²⁹ beschriebenen Verfahren für 2-Phenyl-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin dargestellt (weitere Literatur s. 27). 3/X wurde aus N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und BCl_3 mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ als Hilfsbase dargestellt. 3/IX wurde aus der Umsetzung von 3/X mit CH_3OH und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ erhalten, 3/XIII¹²⁰ aus der Umsetzung von o-Aminothiophenol mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ analog zu Lit. 29 und 3/XIV¹¹⁹ aus der Umsetzung von 2-Chlor-4.5-benzo-1.3.2-dioxaborolan mit $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$. 2-Methyl-, 2-Phenyl- und 2-Brom-4.5-tolyl-1.3.2-dithiaborolan¹²¹.

7.2.2.2 Silyl- und Stannylverbindungen

$\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹²³; $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹²⁴; N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin¹²⁵;

$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ¹²⁶; $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ¹²⁷; $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ ¹²⁸

7.2.2.3 Stickstoff-, Arsen- und Schwefelverbindungen

N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin¹²⁹; N,N'-Dimethylhydrazin wurde aus seinem käuflichen Salz mit KOH freigesetzt;

$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ⁹⁸; $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ ¹³⁰; $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ ¹³¹ wurde aus Dimethylchlorarsin und Lithiumdimethylamid dargestellt, um Dimethylaminhydrochlorid-freies Produkt zu erhalten; $(\text{CH}_3)_2\text{AsSn}(\text{CH}_3)_2$ ¹³²; $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ^{133,135};

1.2-Äthylendithiol⁴¹, 1.2-Äthylennatriumdithiolat⁴¹ und 1.2-Äthylendibenzylthioäther^{41,134}; 1.2-Äthylendi-tert.-butylthioäther¹³⁴

7.2.2.4 Übergangsmetallverbindungen

$\text{THF} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁵²; $\text{Me}_2\text{AsClCr}(\text{CO})_5$ ⁵³; $\text{DTCr}(\text{CO})_4$ ¹³⁶; $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹¹²; $(\text{CO})_5\text{MnCl}$ ¹³⁷; $(\text{CO})_5\text{MnBr}$ ^{137,138}; $[(\text{CO})_4\text{MnCl}_2]_2$ ¹³⁷;

$\text{StyFe}(\text{CO})_4$ ¹³⁸; $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ¹³⁸;

$\text{Glyme} \cdot \text{NiBr}_2$ ¹³⁸;

Bu^tOCu ⁵⁸;

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ ¹⁰¹;

$(\text{CH}_3)\text{HgCl}$ ¹⁴⁰; $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HgBr}$ ¹⁴¹; $(\text{CH}_3)\text{HgN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹³

7.3 Neue Verbindungen

2/I 1.2.3.5-Tetramethyl-4-trimethylstannyl-1.2.4-triaza-3.5-diborolidin

2.27 g TADBH⁹ (18.2 mmol) werden in 10 ml Pentan gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren gibt man 9.1 ml einer 2n-tert.-BuLi-Lösung in n-Hexan zu und läßt auf -10°C erwärmen. Dann wird eine Lösung von 3.63 g Me_3SnCl (18.2 mmol) in ungefähr 20 ml Diäthyläther mäßig rasch zugetropft. Man läßt auf RT kommen, trennt das ausgefallene LiCl in einer Umkehrfritte ab und destilliert den Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels im Oelvakuum. Man erhält 3.12 g (59.6%) des ¹H-NMR-reinen Produkts^{11,21} vom Sdp. 53-57°C/0.1 Torr. Molmasse: ber. 289 gef. 289 (m/e)

2/II 1.2.3.5-Tetramethyl-4-methylmercurio-1.2.4-triaza-3.5-
diborolidin

2.99 g Methylquecksilber bis(trimethylsilyl)amid¹³ (7.96 mmol) und 1.15 g TADBH⁹ werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und bei geringem Unterdruck (500 Torr) auf 120-150°C erhitzt. Das freiwerdende (Me₃Si)₂NH wird dabei in eine Falle kondensiert ($\delta^1\text{H}$ = 0.03 ppm; Vergleichswert einer authentischen Probe: 0.05 ppm). Der farblose Rückstand kristallisiert beim Abkühlen strahlig durch. Zweifache Sublimation bei 40°C/10⁻³ Torr liefert 1.3 g Produkt (48.3%) vom Fp. 95°C (Zers.). Die Reinheit der Verbindung, die sich bei RT und im Licht unter Braunfärbung allmählich zersetzt, konnte nur ¹H-NMR- und massenspektroskopisch (Molmasse: 339 m/e) bestimmt werden, da eine Analyse im Haus nicht möglich war und das Einschicken zu einer Firma an ihrer Zersetzlichkeit scheiterte.
Molmasse: ber. 339 gef. 339 (m/e)

2/III 1.2.3.5-Tetramethyl-4-dimethylarsinyl-1.2.4-triaza-3.5-
diborolidin

1.62 g TADBH (10 mmol) werden wie bei 2/I beschrieben mit 5.85 ml tert.-BuLi in n-Hexan metalliert. Man läßt auf RT kommen und tropft eine Lösung von 1.17 ml Dimethylchlorarsin⁹⁸ (12.5 mmol) in 15 ml Pentan zu. Das ausgefallene LiCl wird in einer D4-Umkehrfritte gesammelt, die Lösungsmittel im WS-Vakuum abgezogen und der Rückstand mehrfach destilliert. Das Produkt ließ sich laut ¹H-NMR-Spektrum nicht völlig rein gewinnen.

Kp: 97-102°C/10 Torr Ausbeute: 1.80 g (79%)

Reinheit (¹H-NMR) 80%

Verunreinigung: wahrscheinlich Ringspaltungsprodukte

2/IV Versuch zur Darstellung von

1.2.3.5-Tetramethyl-4-dimethylboryl-1.2.4-triaza-3.5-diborolidin

0.46 g 2/II (1.35 mmol) wurden in 10 ml Pentan auf -76°C gekühlt. Dazu tropfte man langsam 0.16 ml Dimethylbromboran⁹⁹, gelöst in 5 ml Pentan. Es schied sich ein farbloser Niederschlag aus, bei dem es sich laut $^1\text{H-NMR}$ -($\delta^1\text{H} = 0.15$ ppm gegen i TMS, J_{HgCH} : 167 Hz, Lösungsmittel: Benzol) und IR-Spektrum um MeHgBr handelte. Man ließ auf RT kommen und rührte noch eine Stunde. Der Niederschlag wurde auf einer D4-Fritte gesammelt und getrocknet (0.40 g = 87.5%). Von der filtrierten und im WS-Vakuum auf die Hälfte eingeeengten Reaktionslösung wurde ein $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, das zwei Signale aufwies (-61.5 u. -32.4 ppm wie 1:2). Es handelt sich dabei um das gleiche Spektrum, das bei der Umsetzung von 2/I mit Me_2BBr erhalten wurde¹⁰⁰. Ein Destillationsversuch bei vermindertem Druck (100 Torr) blieb erfolglos. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigt nur noch ein Signal bei -31.4 ppm. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man eine Vielzahl von Signalen. Die intensivsten liegen bei 0.5 ppm (BMe) und 2.77 ppm (NMe) (Standard: i TMS, Lösungsmittel: C_6H_6). Diese Informationen genügen nicht, um das Zersetzungsprodukt zu identifizieren. Sie sind aber identisch mit den Daten, die vom Zersetzungsprodukt der Umsetzung von 2/I mit MeBBr_2 gewonnen wurden¹⁰⁰.

2/V Bis(1.2.3.5-tetramethyl-1.2.4-triaza-2.5-diborinyl)quecksilber

1.24 g TADBH (10 mmol) wurden wie unter 2/I metalliert. Man rührte noch eine Stunde bei RT, um die Metallierung zu vervollständigen. Dann tropfte man eine auf -30°C gekühlte Lösung von HgCl_2 (5 mmol)

in 10 ml THF in die wieder gekühlte Suspension des TADBLi innerhalb einer Stunde ein. Schon nach Zugabe weniger Tropfen färbte sich die Reaktionslösung grau, und es schieden sich nach einiger Zeit Hg-Tröpfchen ab. Nach beendeter Zugabe ließ man auf RT kommen, rührte noch eine halbe Stunde, trennte den Niederschlag in einer D4-Fritte ab und engte das grünliche Filtrat auf wenige ml ein, wobei sich schon Kristalle abschieden. Man versetzte mit 10 ml Pentan und hielt über Nacht auf -25°C . Die ausgeschiedenen Kristalle sammelte man auf einer Fritte, wusch sie zweimal mit Pentan und trocknete sie i.V. Ausbeute: 0.7 g (31%). Da das Produkt noch mit Hg verunreinigt war, wurde es in 10 ml THF aufgenommen, die überstehende, klare Lösung abpipettiert, mit Pentan versetzt und auf -25°C gekühlt. Die jetzt isolierbaren Kristalle waren farblos. Sie färbten sich aber schon nach wenigen Stunden auch beim Aufbewahren in der Tiefkühltruhe grau. Aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung ließ sich keine brauchbare Analyse erhalten.

Ausbeute: 0.42 g (18.7%) Fp: nicht bestimmt

^1H -NMR in Benzol zeigt keine Verunreinigungen.

2/VI Bis(1.2.3.5-tetramethyl-1.3.4-triaza-2.5-diborinyl)-
eisen(II)

2.16 g TADBH (17.5 mmol) wurden wie 2/V metalliert. Die Suspension des TADBLi wurde bei RT zu einer Suspension von 1.11 g FeCl_2 (8.75 mmol) in 15 ml THF unter kräftigem Rühren innerhalb von zwei Stunden zugetropft. Dabei löste sich das FeCl_2 auf und die Lösung färbte sich tiefbraun. Außerdem schied sich LiCl aus. Man filtrierte durch eine D4-Fritte (0.2 g LiCl = 27%) und zog alles Flüchtige im HV ab. Man extrahierte den Rückstand mit 20 ml Benzol, filtrierte (0.68 g verunreinigtes LiCl = 92%) und engte das Filtrat auf die

Hälfte ein. Dabei schieden sich die ersten Kristalle aus. Man versetzte mit 20 ml Pentan und kühlte mehrere Tage auf -20°C . Nach Abfritten, Waschen mit Pentan und Trocknen am HV erhielt man 0.60 g (22%) schwach braune, pyrophore Nadeln. Aus der Mutterlauge ließen sich noch 0.38 g (14%) Produkt gewinnen. Das Produkt ist ebenfalls sehr instabil. Entsprechend schlecht sind die Analysenwerte.

Analyse: ber. C 31.67 H 7.97 Fe 18.41
gef. C 21.81 H 8.82 Fe 19.2 ^{a)}

a) bestimmt mit Titriplex III gegen Sulfosalicylsäure

Molmasse: ber. 304 (m/e)

2/VII 1.2.3.5-Tetramethyl-4-triphenylphosphingold-1.2.4-tri-
aza-3.5-diborinat

0.33 g TADBH (3.13 mmol) wurden wie bei 2/I beschrieben mit 2.2 ml 1.4 m tert.-BuLi-Lösung metalliert. Dazu ließ man eine Suspension von 1.51 g Triphenylphosphingold(I)chlorid¹⁰¹ (3.13 mmol) in 30 ml Benzol unter Kühlung des Reaktionsgefäßes auf -50°C tropfen. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen färbte sich die Reaktionsmischung tiefbraun. Nach beendeter Zugabe ließ man auf RT erwärmen, versetzte mit 15 ml THF, filtrierte durch eine D4-Fritte und kristallisierte mehrfach aus THF/Pentan um. Der Geruch des Produktes erinnert an den von 2/II. An der Luft verfärbt sich 2/VII violett.

Ausbeute: 0.22 g (12%)

Analyse: ber. C 45.32 H 4.67 N 7.21
gef. C 46.76 H 3.63 N nicht gefunden^{a)}

a) Die Verbindung weist aber im ^1H -NMR-Spektrum NMe-Signale auf. (Das Spektrum entspricht der Erwartung). Außerdem enthält sie Bor.

Molmasse: ber. 583 (m/e)

3/II 2-Dimethylamino-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin

5.13 g $B(NMe_2)_3$ (35.86 mmol) und 9.02 g N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin (35.74 mmol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 20 h unter Rückfluß gekocht. Die hellgelbe Lösung färbte sich dabei grün, rot und schließlich rotbraun unter Abscheidung eines Niederschlags, der nach beendeter Reaktion in einer Umkehrfritte abgetrennt wurde. Vom Filtrat wurde alles Flüchtige i.V. abkondensiert. Danach wurden Rückstand und Niederschlag getrennt der Sublimation unterworfen. Beide Sublimate konnten als 3/II identifiziert werden.

Ausbeute: 3.05 g (53.0%) Aus dem Kondensat wurden 3.75 g Pentamethylsilazan (44.7%) durch fraktionierte Destillation isoliert. (Kp: 72-74°/720 Torr; δ^1H in CH_2Cl_2 : $SiCH_3$: 0.0(3); NCH_3 : 2.38 (2) ppm)

3/II schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern geht unter Me_2NH -Abspaltung in 3/VIII und andere Kondensationsprodukte über.

Analyse: ber. C 59.67 H 7.51 N 26.10
gef. C 58.00 H 7.26 N 25.72

Molmasse: gef: 161 m/e ber: 161 m/e (bezogen auf ^{11}B)

3/III 2-Methoxy-4.5-benzo-1.3.2-diazaborolidin

4.58 g N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin (18.15 mmol) und 1.87 g $B(OMe)_3$ (17.99 mmol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 80 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen i.V. wurde der feste Rückstand zweimal bei 40°C/10⁻³Torr und aus dem so erhaltenen Gemisch das unumgesetzte Silylamin durch dreimaliges Digerieren mit je 5 ml Pentan herausgelöst. Nach erneuter Sublimation wurden 0.95 g 3/III (35%) vom Fp: 88°C erhalten. Die Sublimationsrückstände lösen sich in THF; jedoch erweist sich die mit Pentan fällbare Fraktion als Substanzgemisch. Die Ausbeute von 3/III ließ sich durch einen Überschuß an $B(OMe)_3$ nicht steigern.

Analyse ber. C 56.81 H 6.13 N 19.08
gef. C 55.15 H 5.86 N 18.95

Molmasse: gef. 148 m/e ber. 148 m/e (bezogen auf ¹¹B)

3/IV 1-Trimethylsilyl-2-methyl-3,4-benzo-1,3,2-diazaborolidin

1.8 g N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin (7.13 mmol) und 0.87 ml MeB(SMe)₂ $\hat{=}$ 0.856 g (7.13 mmol) wurden in 20 ml CH₂Cl₂ 68 h rückflußgekocht. Dabei schied sich eine geringe Menge flockiger Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand 1/2 h bis auf 160°C erhitzt. Seine Vakuumdestillation lieferte 1.31 g 3/IV (90%) vom Kp: 48-53°C/5x10⁻³Torr. Aus dem Falleninhalt konnten 0.79 g Me₃SiMe (46.15%) isoliert werden. Bei dem flockigen Niederschlag handelt es sich laut ¹H-NMR-Spektrum um o-Phenylendiamin.

3/IV wurde nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Werte s.Tab. 3/2).

4/I 2-Diäthylamino-1,3-dithia-2-borolen

Zu 11.8 g Dinatrium-cis-1,2-dimercaptoäthylen⁴¹ (86.7 mmol) in 130 ml Toluol wurden 13 ml Diäthylaminodichlorboran (90.3 mmol) in 7 ml Toluol bei RT innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionsmischung erwärmte sich leicht und die Suspension färbte sich rötlichbraun. Man kochte 15 h unter Rückfluß, filtrierte die abgekühlte Lösung (D-3), wusch mit Pentan nach und zog vom gelben Filtrat die Lösungsmittel im Oelvakuum ab. Der Rückstand wurde im WS-Vakuum destilliert. Kp: 103-105°C, Ausbeute: 8.6 g (53%).

Das flüssige Produkt enthielt geringe Mengen eines farblosen Feststoffes (wahrscheinlich [Et₂NH₂]Cl). Zur weiteren Reinigung wurde es zunächst über eine Drehbandkolonne (50 cm) destilliert, mehrmals mit Pentan versetzt, gekühlt und filtriert und schließlich über eine

25 cm lange Vigreuxkolonne destilliert. Das Produkt war laut $^1\text{H-NMR}$ nunmehr nur noch geringfügig verunreinigt. (Eine Analyse wurde deshalb nicht angefertigt.)

Kp: $42-44^\circ\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$

4/II 2-Methyl-1.3-dithia-2-borolen

5.86 g cis-1.2-Äthylendithiol⁴¹ (6.37 mmol) wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -40°C gekühlt. Unter Rühren tropfte man 7.65 g MeB(SMe)_2 ^{46,47} in 5 ml CH_2Cl_2 zu. Man ließ auf RT kommen und kochte über Nacht unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wurde im WS-Vakuum abgezogen und der Rückstand unter vermindertem Druck über eine 50cm-Drehbandkolonne destilliert. Sdp: $48-52^\circ\text{C}/47\text{ Torr}$, Ausbeute (Hauptfraktion): 4.21 g (57%). Erneute Destillation über eine 30 cm-Drehbandkolonne Kp: $47^\circ\text{C}/32\text{ Torr}$ lieferte 2.73 g (36.9%) $^1\text{H-NMR}$ -reines Produkt.

Analyse: ber. C 31.06 H 4.34

gef. C 32.02 H 4.53

(Das Produkt zersetzte sich bei der Einwaage (H_2S -Verlust), da es auf Filterpapier getropft wurde (OH-Gruppen), deswegen war eine S-Analyse nicht möglich.)

Molmasse: ber. 116 gef. 116 (m/e)

4/III 2-Phenyl-1.3.2-dithiaborolen

Die Reaktion wird analog zu 4/II geführt. Ansatzgröße: 3.44 g cis-1.2-Äthylendithiol (37.32 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 und 6.80 g Phenyl bis(methylmercapto)boran (37.32 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 . Bei tiefen Temperaturen bildet sich anscheinend ein CT-Komplex, denn die Reaktionslösung ist tief gelbgrün gefärbt. Beim Auftauen verschwindet die Farbe wieder. Die Destillation liefert 5.05 g Produkt (76%) vom Kp: $55-58^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}\text{Torr}$, das sich auch bei der Destil-

lation über eine Drehbandkolonne nicht völlig von dem begleitenden Phenyl bis (methylmercapto)boran abtrennen läßt. Eine Analyse wurde deshalb nicht angefertigt. Laut ^1H -NMR-Spektrum enthält das Produkt 24% PhB(SMe)_2 .

5/II 1.3-Dimethyl-2-dimethylarsino-1.3.2-diazaborolidinpenta-
carbonylchrom

1.54 g Cr(CO)_6 (7.0 mmol) wurden 3.5 h in 100 ml THF mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. 75 ml dieser Lösung (das entspricht bei 100% Umsatz 5.25 mmol $\text{Cr(CO)}_5\text{THF}$) wurden zu 1.03 g 1.3-Dimethyl-2-dimethylarsino-1.3.2-diazaborolidin⁵⁵ (5/I) (5.1 mmol) gegeben und 1 h bei RT gerührt. (Schon nach 1/2 h war die braune Farbe von $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ völlig verschwunden und die Lösung hellgelb.) Danach wurde alles Flüchtige i.V. abgezogen, einschließlich des überschüssigen Cr(CO)_6 , der Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen, durch eine D4-Fritte filtriert und über Nacht auf -20°C gekühlt. Dabei schieden sich strahlige, blaßgelbe Kristalle aus. Die Mischung wurde noch 2 h auf -78°C gekühlt, dann rasch filtriert und der Niederschlag im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.92 g = 47%

Wegen der extremen Empfindlichkeit der Verbindung gelang die Bestimmung des Fp's nicht.

Analyse: ber. C 33.53 H 4.09 N 7.11
gef. C 33.86 H 4.18 N 7.00

Molmasse: ber. 394 gef. 394 (m/e)

5/III 1.2.4.5-Tetramethyl-3-dimethylarsino-1.2.4.3.5-triaza-
diborolidinpentacarbonylchrom

Versuchsführung wie bei 5/III. 25 ml der obigen $(\text{CO})_5\text{Cr THF}$ -Lösung (1.75 mmol) werden mit 0.49 g TADBASMe_2 (2.14 mmol) 2 h bei RT ge-

rührt und aus 20 ml Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.39 g = 53% Fp: 88°C u. Zers.

Analyse : ber. C 31.40 H 4.31 N 9.99

gef. C 30.45 H 4.25 N 9.39

Molmasse: ber. 421 gef. 421 (m/e)

5/IV 1.2.3.5-Tetramethyl-4-dimethylarsino-1.2.4.3.5-triaza-
borolidin tetracarbonyleisen

0.24 g 2/III (1.05 mmol) und 0.38 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.04 mmol) wurden über Nacht 10 ml Benzol bei RT gerührt. Das $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ hatte sich vollständig gelöst. Von der Reaktionslösung wurde i.V. alles Flüchtige abgezogen, der Rückstand mit 15 ml n-Hexan aufgenommen, D4-filtriert und die klare Lösung mit Trockeneis gekühlt. Es fielen goldbraune Blättchen aus, die abgetrennt und im HV getrocknet wurden.

Ausbeute: 0.20 g

Laut ^1H -NMR-Spektrum (2 CH_3 -As-Signale) und Analyse handelt es sich um ein Gemisch des Tetracarbonyl- und des Tricarbonyleisenkomplexes.

Analyse: ber. für 5/IV C 46.48 H 3.51 N 8.13

gef. C 29.51 H 4.20 N 8.68

Das Gemisch konnte nicht gereinigt werden.

Molmasse: ber. 397 (m/e)

5/V 1.3-Dimethyl-2-dimethylarsino-1.3.2-diazaborolidin
tricarbonylnickel

0.91 g 5/I (4.51 mmol) und 0.71 g $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (4.16 mmol) wurden bei -40°C in 10 ml Pentan zusammengegeben. Die Reaktionslösung erwärmte sich langsam auf RT. Bei RT setzte eine kräftige CO-Entwicklung ein. Nach 1.5 h Rühren bei RT wurde die Lösung D4-filtriert und das Pentan bei -50°C im HV entfernt. Da das Produkt noch freies 5/I enthielt (^1H -NMR-Spektrum), wurde bei tiefen T aus Pentan umkristallisiert.

Eine vollständige Reinigung des extrem luft-, feuchtigkeits- und lichtempfindlichen Produkts glückte nicht.

Ausbeute: 1.34 g = 93% Fp: -10 bis -5°C

Reaktion von Kupfer(2) tert.-butoxid mit 1.3 Dimethyl-2-dimethylarsino-1.3.2-diazaborolidin

0.14 g Bu^tOCu (1.02 mmol) in 10 ml Toluol wurden mit 0.21 g 5/I (1.03 mmol) versetzt. Die Lösung färbte sich rasch dunkelbraun. Nach 2 h Rühren bei RT hatte sich ein schwarzbrauner Niederschlag ausgeschieden. Das Toluol wurde i.V. entfernt und durch 20 ml THF ersetzt. Man filtrierte zweimal durch eine D4-Fritte und erhielt eine blaßbraune Lösung, aus der sich alsbald erneut ein Niederschlag ausschied, der nicht in THF, Aceton und Wasser, wohl aber gut in HNO₃-konz löslich war.

Gesamtmenge Niederschlag: 90 mg

¹H-NMR-Daten (in ppm gegen i TMS)

Bu ^t O	Me ₂ As	MeN	CH ₂ N	Lösungsmittel	
-	1.06	2.72	3.15	-	5/I
1.3	1.1	2.54	3.0	CH ₂ Cl ₂	Reaktionslösung

δ¹¹B von 5/I: -32.3

Rkslsg: -24.7

Erklärung zum Reaktionsablauf s.5.1.1.4

Reaktion von Kupfer(I) tert.butoxid mit Dimethylchlorarsin

0.23 g Bu^tOCu^I (1.68 mmol) und 0.236 g Me₂AsCl (1.68 mmol) wurden in 30 ml THF zusammengegeben und über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung war blaßgelb und das CuOBu^t hatte sich bis auf wenige Flitter vollständig gelöst. 2/3 des THF wurden i.V. entfernt, 10 ml C₆H₆ zugegeben und die Lösung D4-filtrierte. Nach Abziehen der Lösungs-

mittel erhielt man einen fast farblosen Feststoff, der sich nicht sublimieren ließ und nicht wieder in Lösung zu bringen war. Auf eine weitere Charakterisierung außer dem IR-Spektrum wurde deshalb verzichtet, da nur prinzipiell nachzuweisen war, daß Arsinaddukte an $\text{Cu}^{\text{I}}\text{OBu}^{\text{t}}$ darstellbar und stabil sind. (IR: 29050 sh; 2919 w; 2848 vw; 1460 vw; 1405 w,b; 1253 vw; 1163 vw,b; 1145 vw,b; 910 w; 905 sh; 865 w; 855 vw; 805 vw; 739 m; 720 sh; 607 sh; 602 w; 598 sh; 591 w; 519 w; 338 2 aufgenommen als Nujol/Hostaflon-Emulsion)

Unabhängige Synthese⁵⁹ von Tetramethyldiarsin bis (pentacarbonylchrom)

2.2 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (10 mmol) wurden in 100 ml THF fünf Stunden lang bestrahlt (s. 5/II). 50 ml dieser Lösung wurden zu 1.04 g $\text{Me}_2\text{AsSnMe}_3$ (3.87 mmol) gegeben. Man rührte die Mischung 30 min und gab dann 0.83 g Me_2AsCl (5.94 mmol) zu. Nach weiteren 10 min Rühren versetzte man mit der anderen Hälfte der bestrahlten Lösung und rührte noch 2 h bei RT. Dann wurden alle flüchtigen Anteile ($\text{Cr}(\text{CO})_6$, Me_3SnCl und THF) i.V. entfernt und der Rückstand mehrfach aus Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.235 g = 10.2% Fp: Zers. ab 95°C Schmelzen ab ~103°C

Analyse: ber. C 28.305 H 2.036

gef. C 28.49 H 1.85

Molmasse: ber. 482 gef. 482 (m/e)

Die CO-IR-Frequenzen sind identisch mit denen des Zersetzungsproduktes von 5/II (s.Abschnitt 5/2) sowie mit dessen Fp von 97°C Zers. Ebenso gleichen sich die Gesamt-IR-Spektren. Das Gleiche gilt für das Produkt aus der Umsetzung nach Gl. 5/5 u. 5/6 (s.Abschnitt 5.1.1).

Bis(trimethylsilyl)amino dimethylarsin pentacarbonylchrom

60 ml einer 3 h bestrahlten Lösung von 2.2 g Chromhexacarbonyl (10 mmol) in 100 ml THF (s.5/II) wurden zu 1.61 g Bis(trimethylsilyl)aminodimethylarsin (6.07 mmol) gegeben und 2 h bei RT gerührt. Dann wurde alles Flüchtige im HV entfernt. Es blieb ein gelbes Öl zurück, das in Pentan aufgenommen und durch eine D4-Fritte filtriert wurde. Das Filtrat wurde mit Trockeneis gekühlt. Es schieden sich blaßgelbe Kristalle aus, die nochmals aus Pentan umkristallisiert wurden.

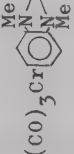
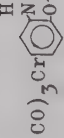
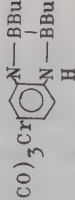
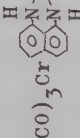
Ausbeute: 1.29 g (47%) Fp: 56°C

Analyse : ber. C 34.13 H 5.29 N 3.07

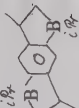
gef. C 34.83 H 5.82 N 2.98

Molmasse: ber. 457 gef. 457 (m/e)

Tabelle 7/1 Angaben zur Synthese der Verbindungen 6/I bis 6/XIII

Nr.	Verbindung	Methode	Rks.zeit	Ansatzgröße ^a [g] L ₃ Cr(CO) ₃ Ligand	Ausbeute[g] (%)	Fp[°C]	Aufarbeitung ^f
6/I		a	3 ^e	0.9 (3.47)	0.5 (2.56)	185 ^b	A, 5x, THF/Pentan
6/II		a	4 ^e	0.62 (2.39)	0.89 (4.01)	185 ^b	A, 6x, THF/Pentan
6/III		a, b	a 3 ^e b 15.5h	0.3 (1.16) 0.58 (2.64)	1.5 (11.29) 0.35 (2.64)	0.1 (32.1) 0.09 (12.7)	A, 2x, THF/Pentan A, THF/Pentan
6/IV		b	20 h	1.40 (6.36)	0.85 (6.39)	1.115 (64.8)	A, THF/Pentan
6/V		b	21.5 h	0.9 (4.09)	0.83 (3.43)	1.06 (81.8)	A, 2x, Toluol/Pentan (1:10)
6/VI		b	24 h	1.33 (6.04)	1.10 (6.04)	0.815 (44.7)	A, 3x, THF/Pentan
6/VII		b	22 h	2.4 (10.45)	1.85 (10.51)	1.61 (49.4)	B, 80°C/10 ⁻³ Torr
6/VIII		b	25 h	2.2 (10.0)	1.50 (10.0)	1.95 (68.2)	C, 120-130°C/10 ⁻³ Torr

Fortsetzung Tabelle 7/1

6/IX	$[(\text{CO})_3\text{CrPh}]_2\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{-Ph}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$	b	19,5 h	0.55 (2.50)	0.77 (2.49)	0.135 (8.2)	- ^c	A, 2x, Benzol
6/X	$[(\text{CO})_3\text{CrPh}]_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3$	b	51 h	1.81 (8.23)	0.79 (2.56)	0.625 (34.1)	285-295 ^b	A, 3x, THF/Pentan
6/XI	$(\text{CO})_3\text{CrPhBC}_4\text{H}_7\text{Me}$	b	20 h	1.04 (4.73)	1.31 (8.29)	0.355 (25.5)	57	A, 2x, Pentan
6/XII	$(\text{CO})_3\text{CrPhB}(\text{CH}_2)_5$	b	22.5 h	1.12 (5.09)	0.93 (5.88)	0.855 (57.1)	74-77.5	B, 60-80°C/10 ⁻³ Torr; A, Toluol/Pentan
6/XIII	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	b	19 h	1.02 (4.64)	1.17 (4.40)	1.07 (60.5)	-	C, 150-180°C/ 5·10 ⁻³ Torr
A	$(\text{CO})_3\text{Cr}$ 	b	20 h	2.95 (13.41)	2.12 (13.40)	0.9 ^d (18.3)	250 ^b	A, 3x, THF/Pentan

a) Zahlen in Klammern sind mmol, b) Zersetzung; c) nicht bestimmt; d) 1:1 THF-Addukt; e) Anzahl der Dioxanzugaben, s. Versuchsbeschreibung; f) A: Umkristallisation, B: Sublimation, C: Destillation

Tabelle 7/2 Analysendaten der Arentricarbonylchromkomplexe 6/I bis 6/XIII und A

Nr	Masse		C		H		N	
	ber. ^b	gef. a, b	ber	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
6/I	330	330	54.60	54.79	3.36	4.60	8.49	8.05
6/II	358	358	57.02	57.00	4.22	4.30	7.82	7.76
6/III	268	268	44.82	41.92	3.39	3.50	10.45	10.63
6/IV	269	269	44.65	43.83	3.00	3.18	5.21	5.16
6/V	378	378	54.02	52.07	6.34	6.00	7.41	7.74
6/VI	318	318	52.87	51.46	3.49	3.21	8.81	8.64
6/VII	312	312	50.02	51.22	5.49	5.64	8.97	8.16
6/VIII	286	286	46.19	44.82	3.88	3.51	-	-
6/IX	659	- ^c	54.68	53.67	4.08	3.97	6.38	6.19
6/X	717	- ^d	45.27	46.99	2.53	3.32	5.86	5.74
6/XI	294	294	57.18	55.53	5.14	5.11	-	-
6/XII	294	294	57.18	55.86	5.14	4.97	-	-
6/XIII	402	402	62.73	62.93	7.02	6.95	-	-
A	294	294	55.72 ^e	53.69	4.95 ^e	4.93	7.64 ^e	7.52

a) massenspektrometrisch; b) bezogen auf ¹¹B und ⁵²Cr; c) im Massenspektrum nur M-C₆H₆ (581m/e)
d) im MS nur Zersetzungsprodukte; e) 1:1 THF-Addukt

Methode a zur Darstellung von Arentricarbonylchromkomplexen

Literatur dazu s. 3

Zu den entsprechenden Mengen (Tab. 7/1) Tris(acetonitril)tricarbo-
nylchrom¹¹² und Benzoborolidin in einem 50 ml-Schlenkkolben gibt
man 15 bis 20 ml Dioxan. Die Lösung färbt sich vom gebildeten Di-
oxanacetonitril tricarbonylchromkomplex sofort orange. Man rührt
2 h bei 40°C Badtemperatur. Dann kondensiert man das Dioxan und
das freigewordene CH_3CN im HV ab. Zum trockenen Rückstand gibt man
erneut Dioxan. Diese Prozedur wiederholt man so oft, bis die orange
Farbe des Dioxan Komplexes nicht mehr auftritt, also drei- bis fünf-
mal. Dann versetzt man den trocknen Rückstand mit soviel THF, daß
er sich gerade löst, versetzt mit wenig Pentan und filtriert durch
eine D4-Umkehrfritte. Man zieht das Lösungsmittel wieder ab und
sublimiert aus dem Rückstand bei 70 bis max. 110°C unumgesetzten
Tris(acetonitril)tricarbonylchromkomplex und freien Liganden im
Hochvakuum heraus. Der Rückstand wird sooft aus den geeigneten Lö-
sungsmitteln (s. Tab. 7/1) umkristallisiert, bis die Lösung rein gelb
(kein Grüntich) ist und Analyse und Spektren auf eine saubere Ver-
bindung hinweisen.

Methode b zur Darstellung von Arentricarbonylchromkomplexen

Literatur dazu s. 69

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Ligand werden in einem 100 ml Schlenkkolben zusammenge-
geben und mit 60 bis 70 ml Dibutyläther versetzt. Man kocht die Mi-
schung unter Rühren (s. Lit. 4, S. 39) die angegebene Zeit (Tab. 7/1) un-
ter Rückfluß (Badtemperatur 155 bis 165°C). Die abgekühlte Lösung
wird filtriert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Dann arbeitet
man wie in Tab. 7/1 beschrieben auf. (Wenn der Komplex schon teil-
weise aus der Reaktionslösung ausfällt wie z.B. A, versetzt man die

abgekühlte Lösung mit Pentan, um eine möglichst vollständige Fällung zu erreichen, trennt ihn in einer Umkehrfritte ab und kristallisiert um.)

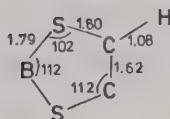
7.4 Angaben zu den Rechnungen

Die Rechnungen nach dem CNDO/2- und dem CNDO/S-Verfahren wurden mit einem von Prof. Dr. H. Bock, Frankfurt, freundlicherweise zur Verfügung gestellten und von Herrn Dipl. Chem. H. Fußstetter an die hiesige TR440-Anlage des Leibniz-Rechenzentrums angepaßten Programm durchgeführt. Das dazu gehörende Koordinatenprogramm stellte freundlicherweise Dr. J. Kroner zur Verfügung.

7.4.1 Bindungswinkel und -längen

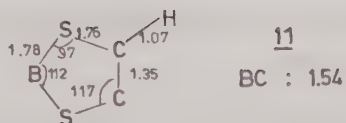
7.4.1.1 Dithiaborolane

Das Ringgerüst wurde für alle Verbindungen beibehalten.

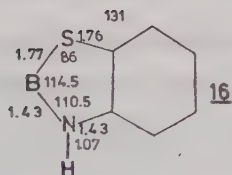
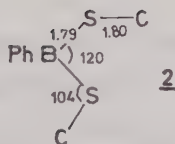
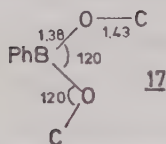


4	5	6	7
BC : 1.57	BC : 1.53	BN : 1.42	BS : 1.79
CH : 1.08	CC : 1.40	NC : 1.45	CS : 1.80
χ BCH : 109.47	CH : 1.07	χ CNC : 120	χ BSC : 104
	alle χ im Ph-Rest 120		
8			
BCl : 1.77			

7.4.1.2 Dithiaborolene



7.4.1.3 Übrige

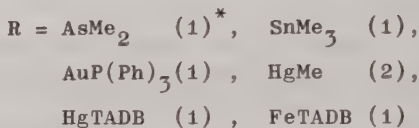
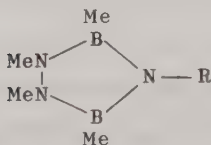


als anderen Größen sind ableitbar

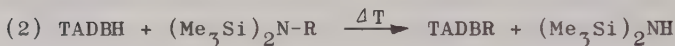
8 Zusammenfassung der Ergebnisse

8.1 Derivate des 1.2.3.5-Tetramethyl-1.2.4-triaza-3.5-diborolidins (TADBH)

Es wurde eine Reihe neuer, 4-metallsubstituierter Triazadiborolidine nach (1) bzw. (2) dargestellt:



* in Klammern Darstellungsmethode



Die direkte Darstellung des substituierten Heterocyclus durch Verwendung eines entsprechend R-substituierten Amins gelang nicht.

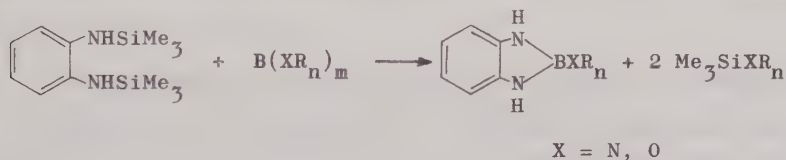
Die cyclischen Übergangsmetalldiborylamide ($R = \text{HgMe}$, HgTADB und FeTADB) erwiesen sich als äußerst thermolabil. Sie sind in dieser Hinsicht überhaupt nicht mit den entsprechenden Übergangsmetalldisilylamiden wie z.B. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Fe}$ vergleichbar.

Während die Verbindungen mit $R = \text{AuPPh}_3$, HgMe und HgTADB den Heterocyclus σ -gebunden enthalten, lassen die ^{11}B -NMR-Daten keine eindeutige Entscheidung darüber zu, ob $(\text{TADB})_2\text{Fe}$ als π - oder als σ -Komplex vorliegt. Aus der Summe der Daten ist ein σ -Komplex jedoch wahrscheinlicher. Auch die Tatsache, daß die Darstellung einer anderen, zu η^5 -Cyclopentadienylkomplexen analogen Verbindung trotz

zahlreicher Versuche nicht gelang, weist in diese Richtung.

8.2 Untersuchungen an Benzoborolidinen

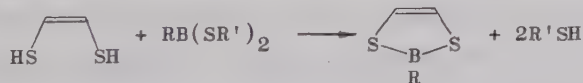
In N,N'-Bis(trimethylsilyl)-o-phenylendiamin wurde ein neues Reagenz gefunden, das die Darstellung B-funktionaler NH-Benzoborolidine in eleganter Weise gestattet.



Die massenspektrometrische Untersuchung einer Vielzahl von bekannten und neuen Borolidinen belegt die geringe Bildungstendenz cyclischer Boreniumkationen. Schwefelhaltige Heterocyclen und solche, die einen π -Elektronendonator R_nX am Bor haben, weisen zwar eine erhöhte Intensität für Teilchen mit der Masse des dazugehörigen Boreniumkations auf. Dabei bleibt aber zweifelhaft, ob diese noch ihre ursprüngliche Struktur besitzen, wie R.H.Cragg angibt³⁴, da ein zweifach koordiniertes Borenium-Kation linear gebaut sein sollte.

8.3 Dithiaborolene

In der Umthiolierungsreaktion von Bis(methylmercapto)boranen mit cis-1,2-Äthylendithiol wurde eine allgemeine Methode zur Darstellung der bislang unbekannten Dithiaborolene erarbeitet.

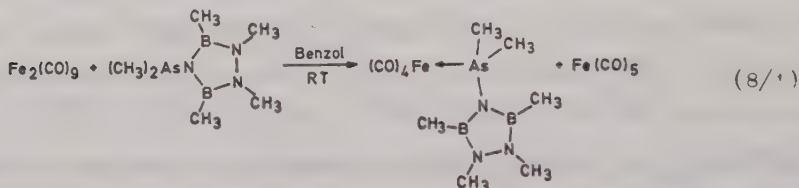


Eine Umsetzung von Bordihalogeniden mit Dinatrium-cis-1,2-äthylenedithiolat eignet sich zur Darstellung dieses Heterocyclus dagegen nur, wenn die dritte Gruppierung am Bor eine R_2N -Gruppierung ist,

weil dadurch die Lewisacidität der Borkomponente verringert und ein Angriff an der elektronenreichen C=C-Bindung zurückgedrängt wird. ^{11}B -NMR- und PE-Spektren weisen deutlich auf eine Delokalisierung der Ring- π -Elektronen hin, die durch eine R_2N -Gruppe am Bor zurückgedrängt oder sogar unterdrückt wird. Die nach CNDO/S berechneten π -Ladungsdichten am Bor lassen sich auch hier mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten korrelieren.

8.4 Übergangsmetallkomplexe arsenhaltiger Borverbindungen

Carbonylübergangsmetallkomplexe von Arsinoboranen und Arsinoborylaminen sind leicht nach verschiedenen Methoden darstellbar (s.z.B. Gl. 8/1)



Allerdings erschwert ihre große Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit ihre Reindarstellung und Isolierung. Durch die Komplexierung wird offenbar die Arsen-Bor-Bindung in Arsinoboranen zusätzlich geschwächt. Eine Metall-Bor-Wechselwirkung ist nicht erkennbar.

8.5 Borylsubstituierte Arentricarbonylchromkomplexe

Es ist gelungen, die Arylgruppe zahlreicher Benzoborolidine und Phenylborane gezielt mit Chromtricarbonyl zu komplexieren. Dabei wurde einmal die thermische Verdrängung von CO aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ benutzt und zum anderen die Verdrängung von CH_3CN aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei

Raumtemperatur. Der zweite Weg gestattet die selektive Komplexierung des elektronenreichsten Arylrestes in Phenylbenzoborolidinen.

Eine konsistente Interpretation der ^{11}B -NMR-Daten und der Lageänderung der CO-Valenzfrequenzen im IR ist durch die Annahme möglich, daß Elektronendichte vom Metall über ein π^* -Orbital des Phenylrings an das Bor abgegeben wird.

Die massenspektrometrische Untersuchung der neuen Verbindungen zeigte, daß die positive Ladung in der Regel wie erwartet am Cr lokalisiert ist. Bei Phenyl(bisdimethylamino)borantricarbonylchrom und Phenyl-di(methoxy)borantricarbonylchrom läßt sich nachweisen, daß sich die positive Ladung zu einem wesentlichen Teil auch am N bzw. O befindet.

9 Literatur und Hinweise

- 1 a) N.N.Greenwood und J.M.Ward, Chem.Soc.Rev. 3,231(1974).
- b) K.P.Callahan und M.F.Hawthorne, Adv.Organometal Chem. 14, 145(1976).
- 2 a) W.E.Watts, Organometallic Chemistry, A Specialist Periodical Report of the Chemical Society, 3,371(1975); 4,377(1975).
- b) G.W.Fraser und M.G.H.Wallbridge, Ann.Rep. A 71, 185(1974).
- 3 H.Werner, R.Prinz und E.Deckelmann, Chem.Ber. 102,95(1969).
- 4 SZE,Siu Ning, Dissertation, Univ.München, 1974,
- 5 U.Schuchardt, Dissertation, Univ.München, 1973.
- 6 W.Siebert, G.Augustin, R.Full, C.Krüger und J.-H.Tsay, Angew.Chem. 87,286(1975).
- 7 G.E.Herberich und H.Müller, Angew.Chem. 83,1021(1971).
- 8 a) J.Deberitz, K.Dirscherl und H.Nöth, Chem.Ber. 106,2783(1973).
- b) R.B.King und K.C.Nainan, J.Organometal.Chem. 65,71(1974).
- c) G.A.Razuvaev, A.N.Artemov, A.A.Aladjin und N.I.Sirotkin, J.Organometal.Chem. 111,131(1976).
- 9 D.Nölle und H.Nöth, Ztschrft.Naturforsch. 27b,1425(1972).
- 10 H.Nöth und W.Regnet, Ztschrft.anorg.allg.Chem. 352,1(1967).
- 11 D.Nölle, H.Nöth und W.Winterstein, Ztschrft.anorg.allg.Chem.406, 235(1974).
- 12 H.Nöth und S.N.Sze, J.Organometal.Chem. 43,249(1972).
- 13 J.Lorberth und F.Weller, J.Organometal.Chem. 32,145(1971).
- 14 M.Dub, Organometallic Compounds Vol II, Springer Verlag, Berlin,1967,2nd edition, S.474 ff.
- 15 W.Scherer, Organometal.Chem.Rev. A 1968,281.
- 16 S.G.Shore, J.L.Christ, B.Lockmann, J.R.Long und A.D.Coon, JCS Dalton 1972,1123.
- 17 H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99,1049(1965).
- 18 H.Vahrenkamp, Dissertation, Univ.München, 1967.
- 19 D.C.Bradley, Adv.Inorg.Chem.Rad.Chem. 15,259(1972).
- 20 H.Bürger, Angew.Chem. 85,519(1973).
- 21 D.Nölle, Dissertation, Univ.München, 1975.
- 22 J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth, Ztschrft.Naturforsch. 28b,416(1973).
- 23 E.Heilbronner und H.Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd.1, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 24 W.Siebert und R.Full, Angew.Chem. 88,55(1976).

- 25 J.L.Adcock und J.J.Lagowski, Inorg.Chem. 12,2533(1973).
- 26 a) M.Decker und G.R.Knox, JCS Chem.Com. 1967,1243.
b) R.J.Doedens und J.A.Ibers, Inorg.Chem. 8,2709(1969).
- 27 a) Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie, Bd.13, Springer, Berlin, 1974.
b) K.Niedenzu und J.W.Dawson, Boron-nitrogen compounds, Springer, Berlin, 1965.
- 28 M.S.Dewar, Adv.Chem. Ser. 42,227(1964).
- 29 H.Berger, K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Org.Chem. 27,4701(1962).
- 30 B.Wrackmeyer, Dissertation, Univ.München, 1973.
- 31 a) Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie, Bd. 23, Springer, Berlin, 1975.
b) A.Meller, Organometal.Chem.Rev. 2,1(1967).
- 32 R.J.Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- 33 J.C.Kotz, R.J.van der Zanden und R.G.Cooks, JCS Chem.Com. 1970, 923.
- 34 R.H.Cragg, M.Nazary, J.F.J.Todd und A.F.Weston, JCS Chem.Com. 1973,386.
- 35 G.L.Brubaker and S.G.Shore, Inorg.Chem. 8,2804(1969).
- 36 H.Fußstetter, J.C.Huffman, H.Nöth und R.Schaeffer, Ztschrft.Naturforsch., im Druck.
- 37 J.S.Merriam und K.Niedenzu, J.Organometal.Chem. 51, C1(1973).
- 38 L.Weber und G.Schmid, Angew.Chem. 86,519(1974).
- 39 H.Spieseke und W.G.Schneider, Tetrahedron Lett. 1961,468.
- 40 R.Köster und W.Fenzl, priv. Mitteilung.
- 41 W.Schroth und J.Peschel, Chimia 18,171(1964).
- 42 M.Schmidt und F.R.Rittig, Ztschrft.anorg.allg.Chem. 394,152(1972).
- 43 E.F.Mooney, Ann.reports on NMR-Spektroscopy, 2,276(1969).
- 44 J.Braun und H.Normant, Bull.soc.chim. France 1966,2557.
- 45 Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie, Bd. 19, Springer,Berlin,1975.
- 46 B.Wrackmeyer, priv. Mitteilung.
- 47 R.H.Cragg, J.P.N.Husband und A.F.Weston, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 3685(1973).
- 48 E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Busch, J.Chem.Soc. 1965,7098.
- 49 A.Finch und J.Pearn, Tetrahedron 20,173(1964).
- 50 A.Finch und D.Steele, Trans. Farad. Soc. 60,2125(1964).
- 51 A.Finch, J.Pearn und D.Steele, Trans. Farad. Soc. 62,1688(1966).
- 52 W.Strohmeier, K.Gerlach und D.v.Hobe, Chem.Ber. 94,164(1961); und dort zit. Literatur.

- 53 s.z.B. W.Ehrl, Dissertation, Univ.München, 1973.
- 54 R.H.Cragg, J.P.N.Husband und A.F.Weston, JCS Dalton 1973,568.
- 55 R.Goetze und H.Nöth, Ztschrft. Naturforsch. 30b,875(1975).
- 56 J.R.Phillips und J.H.Vis, Can.J.Chem. 45,675(1967).
- 57 J.Fisehler, K.Hildenbrand und E.W.K.v.Gustorf, Angew.Chem.87, 35(1975).
- 58 T.Tsuda, H.Habu, S.Horigudi und T.Saegusa, J.Am.Chem.Soc. 96, 5930(1974).
- 59 a) L.Staudacher und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 109,218(1976)
b) W.Ehrl, priv. Mitteilung.
- 60 R.G.Hayter, Inorg.Chem. 3,711(1964).
- 61 W.Ehrl und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 103,3563(1970).
- 62 L.E.Orgel, Inorg.Chem. 1,25(1962).
- 63 F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Am.Chem.Soc. 82,4432(1962).
- 64 R.B.King, Fortschr.chem.Forsch. 14,92(1970).
- 65 J.Müller, Angew.Chem. 84,725(1972).
- 66 Vergl. hierzu Nobelvortrag, G.Wilkinson, Angew.Chem. 86,664(1974).
- 67 E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber. 90,2532(1957).
- 68 E.O.Fischer und K.Öfele, Ztschrft.Naturforsch. 13b,458(1958).
- 69 a) M.C.Whiting und B.Nicholls, J.Chem.Soc.Proc. 1958,152.
b) B.Nicholls und M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 1959,551.
- 70 G.Natta, Z.Ercoli und F.Calderazzo, Chem.Ind.[Milano]40,287(1958).
- 71 M.Dub, Organometallic Compounds, Vol.I, p.69, Springer, Berlin 1966; Vol.I, first supplement, p.109, Springer, Berlin 1975.
- 72 J.M.Greenwood, H.Veening und B.R.Willeford, J.Organometal.Chem. 38,345(1972).
- 73 B.Wrackmeyer und H.Nöth, J.Organometal.Chem. 108,C21(1976).
- 74 V.S.Khandkarova, S.P.Gubin und B.A.Kvasov, J.Organometal.Chem. 23,509(1970).
- 75 H.P.Fritz und C.G.Kreiter, J.Organometal.Chem. 7,427(1967).
- 76 J.T.Price und T.S.Sorensen, Can.J.Chem. 46,515(1968).
- 77 A.Mangini und F.Taddei, Inorg.Chim.Acta 2,8(1968).
- 78 G.M.Bodner und L.J.Todd, Inorg.Chem. 13,360(1974).
- 79 G.Davidson und E.M.Riley, Spectrochim.Acta 27A,1649(1971).
- 80 R.D.Fischer, Chem.Ber. 93,165(1960).
- 81 F.A.Cotton und G.Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim,1974, S.647 ff.
- 82 R.Hoffmann, J.M.Howell und A.R.Rossi, J.Am.Chem.Soc. 98,2484 (1976).

- 83 F.A.Cotton, A.D.Liehr und G.Wilkinson, J.Inorg.Nucl.Chem.1, 175(1955).
- 84 H.Falk und G.Haller, Monatsh. Chem. 99,1105(1968).
- 85 D.A.Brown und F.J.Hughes, J.Chem.Soc. A1968,1519.
- 86 G.Rizzardi, R.Ros und L.Snidellari, Gazz.Chim.Ital. 98,1231(1968).
- 87 R.Schmutzler, Vortrag, München, Juni 76.
- 88 M.Elian, M.M.L.Chen, D.M.P.Mingos und R.Hoffmann, Inorg.Chem.15, 1148(1976).
- 89 B.E.Mann, JCS Dalton 1973,2012.
- 90 O.S.Mills, XIth International Conference on Coordination Chemistry, Butterworths, London, 1969.
- 91 D.L.Lichtenberger und R.F.Fenske, J.Am.Chem.Soc. 98,50(1976).
- 92 J.Müller und P.Göser, Chem.Ber. 102,3314(1969).
- 93 S.Pignataro und F.P.Lossing, J.Organometal.Chem. 10,531(1967).
- 94 J.Müller und P.Göser, J.Organometal.Chem. 12,163(1968).
- 95 J.Müller und K.Fenderl, Chem.Ber. 103,3128(1970).
- 96 E.W.Abel und S.Moorhouse, JCS Dalton 1973,1706.
- 97 Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß man TADBSnMe₃ doch auf diesem Weg erhalten kann, indem man die Zinnverbindung verlegt und das bisborylierte Hydrazin vorsichtig zutropft, um einen Überschuß davon zu vermeiden. Bei der offensichtlich hohen Reaktivität der dritten Sn-N-Bindung wurde aber auf weitere Versuche verzichtet.
- 98 G.P.van der Kelen, Bull.Soc.Chim.Belges 65,343(1956).
- 99 H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 11,399(1968).
- 100 K.-H.Etzbach, Fortgeschrittenenarbeit, Univ.München, 1973.
- 101 a) M.Levi-Malvano, Atti.Reale Acad.naz.Lincei, Ser. 5, 17,I,847 (1908).
- b) F.G.Mann und D.Purdie, J.Chem.Soc. 1940,1235.
- 102 Daß der HCl-Peak (m/e = 36) bei 3/IX eine Intensität von 120% bezogen auf M⁺ besitzt, läßt sich möglicherweise auf Hydrolyse der sehr empfindlichen Verbindung im Einlaßsystem zurückführen.
- 103 Eine erhöhte Lebensdauer des angeregten Zustands würde auch die Beobachtungen von R.H.Cragg³⁴ leichter verständlich machen.
- 104 B.M.Mikhailov und M.E.Kuimova, J.Organometal.Chem.116,123(1976).
- 105 H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106,1145(1973).
- 106 In diesem Zusammenhang interessiert auch die Bildung eines Kupfer(I)diorganylarsenids, das zwar im vorliegenden Fall nicht

stabil ist, sondern sich in einer Redoxdisproportionierung zu Kupfer(0) und wiederum (!) Tetramethyldiarsin zersetzt, aber doch nicht so rasch, daß prinzipiell keine Aussicht auf eine Isolierung bestände. Um die Stabilität eines solchen Kupfer(I)-diorganylarsenids zu steigern, könnte man entweder das Oxidationspotential des Arsenidanions durch Einführung zweier CF_3 -Gruppen anstelle von CH_3 -Resten erhöhen oder die Bildungstendenz der As-As-Bindung durch Einführung sperriger Reste wie tert.-Butyl-Gruppen absenken.

- 107 R.D.Bertrand, D.A.Allison und J.G.Verkaide, J.Am.Chem.Soc. 92,71 (1970).
- 108 S.O.Grün, D.A.Wheatland und W.Mc Farlane, J.Am.Chem.Soc. 89,5573 (1967).
- 109 R.Poilblanc und M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1962, 1301.
- 110 P.S.Braterman und D.T.Thompson, J.Chem.Soc. A1968,1454.
- 111 Wichtig wäre auch der Tricarbonylchromkomplex des entsprechenden Borheterocyclus, weil der $\Delta^{11}\text{B}$ -Wert Aufschluß über den Ladungstransfer gäbe. Leider ist seine Synthese trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen.
- 112 D.P.Tate, W.R.Knipple und J.M.Angl, Inorg.Chem. 1,434(1962).
- 113 a) K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Am.Chem.Soc. 82,4224(1960).
b) P.M.Treichel, J.Benedict und R.G.Haines, Inorg.Synth.XIII, 32(1972).
- 114 G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie, F.Enke-Verlag, Stuttgart,1960.
- 115 K.Niedenzu, H.Beyer und J.W.Dawson, Inorg.Chem. 1,738(1962).
- 116 D.W.Aubrey, M.F.Lappert und M.K.Majumdar, J.Chem.Soc. 1962,4088.
- 117 a) H.Nöth und P.Fritz, Z.anorg.allg.Chem. 322,304(1963)
b) P.Fritz, Dissertation, Univ.München, 1963.
- 118 Dabei wird das Bleisalz in ungefähr 10%igem Überschuß vorgelegt, auf 80 bis 90°C erhitzt und dann das entsprechende Borhalogenid lösungsmittelfrei zugetropft.
- 119 M.F.Lappert und H.Pyszora, J.Chem.Soc. 1961,1931.
- 120 S.Cabiddu, A.Maccioni, L.Mura und M.Secci, J.Heterocyclic Chem. 12,169(1975).
- 121 M.Wieber und W.Künzel, Z.anorg.allg.Chem. 403,107(1974).
- 122 F.F.Caserio,jr., J.J.Cavallo und R.Wagner, J.Org.Chem. 26, 2157(1961).

- 123 R.C.Osthoff und S.W.Kantor, Inorg.Synth.V, 55(1957).
- 124 E.H.Amonoo-Neizer, R.A.Shaw, D.O.Skolovin und B.C.Smith, Inorg.Synth.VIII, 19(1966).
- 125 a) H.F.Stewart, D.G.Koepsell und R.West, J.Am.Chem.Soc. 92, 846(1970),
b) L.Birkofer, H.P.Kühltau und A.Ritter, Chem.Ber. 93, 2810 (1960).
- 126 a) W.Sundermeyer und W.Verbeek, C.A. 68, P2989 g (1968).
b) W.Sundermeyer, Angew.Chem. 77, 241(1965).
- 127 R.A.Kozeschkow, Chem.Ber. 66, 1661(1933).
- 128 K.Sisido und S.Kozima, J.Org.Chem. 29, 907(1964).
- 129 O.Fischer und E.Fussenegger, Chem.Ber. 34, 930(1901).
- 130 R.D.Feltham und W.Silverthorn, Inorg.Synth.X, 159(1967).
- 131 K.Moderitzer, Chem.Ber. 92, 2637(1959).
- 132 a) E.W.Abel, R.Hönigschmidt-Grossich und S.M.Illingworth, J.Chem.Soc. A1968, 2623.
b) H.Schumann und A.Roth, Chem.Ber. 102, 3713(1969).
- 133 O.J.Scherer und M.Schmidt, Angew.Chem. 76, 144(1964).
- 134 J.Flynn, jr., V.V.Badiger und W.E.Truce, J.Org.Chem. 28, 2298 (1963).
- 135 O.J.Scherer, P.Hornig und M.Schmidt, J.Organometal.Chem. 6, 259(1966).
- 136 G.R.Dobson, Inorg.Chem. 8, 90(1969).
- 137 E.W.Abel und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. 1959, 1501.
- 138 J.J.Eisch und R.B.King, Organometallic Syntheses Vol.I, Academic Press, New York, 1965.
- 139 E.Koerner v.Gustorf, M.C.Henry und C.Di Pietro, Z.Naturforsch. 21b, 42(1966).
- 140 Z.M.Manulkin, C.A. 41, 90(1947).
- 141 P.Pfeiffer und T.Truskier, Chem.Ber. 37, 1127(1904).
- 142 vergl. E.Krause und A.v.Grosse, M.Sändig oHG, Wiesbaden 1937, Neudruck 1965, S.215.
- 143 R.Köster, G.Benedikt, W.Fenzl und K.Reinert, Ann. 702, 197(1967).
- 144 N.N.Greenwood und J.C.Wright, J.Chem.Soc. 1965, 448.
- 145 W.Gerard, M.F.Lappert und B.Mountfield, J.Chem.Soc. 1959, 1529.
- 146 M.S.Chin, L.Schäfer und R.Seip, J.Organometal.Chem. 101, 331(1975).
- 147 T.Koopmans, Physica 1, 104(1933).

- 148 Das Programm wurde uns freundlicherweise von Prof.Dr.H.Bock, Frankfurt, zur Verfügung gestellt, und von Herrn Dipl.-Chem. H.Fußstetter an die TR440-Maschine angepaßt.
- 149 a) W.L.Ruigh, Angew.Chem. 69,688(1967).
b) H.Nöth, W.Tinhof und T.Taeger, Chem.Ber. 107,3113(1974).
- 150 a) T.P.Fehlner und D.W.Turner, J.Am.Chem.Soc. 95,7175(1973).
b) H.W.Kroto und R.J.Suffolk, Chem.Phys.Lett. 22,495(1973).
- 151 J.Kroner, Habilitationsschrift, Univ.München 1976.
- 152 D.W.Turner, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 153 W.C.Price und D.W.Turner, A Discussion on Photoelectron Spectroscopy, Phil.Trans.Roy.Soc. Lond. A 268, 1-175(1970).
- 154 F.Bernardi, G.Distefano, A.Mangini, S.Pignataro und G.Spunta J.Electron Spec.Rel.Phén. 7,457(1975).
- 155 Dithioglykol zersetzt sich im PE-Spektrometer s. W.Schaefer und A.Schweig, Ztschrft.Naturforsch. 30A,1785(1975).
- 156 H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 28,181(1971).
- 157 H.Bock, G.Wagner, K.Wittel, J.Sauer und D.Seebach, Chem.Ber. 107,1869(1974).
- 158 K.Wittel, E.E.Astrup, H.Bock, G.Graeffe und H.Juslén, Ztschrft.Naturforsch. 30b, 862(1975).
- 159 C.Guimon und G.Pfister-Guillouzo, J.Electron Spec.Rel.Phén. 7, 191(1975).
- 160 Einige Zeit nach Abschluß des Kapitels 6 veröffentlichten A.P.Hagen und H.W.Beck¹⁶¹ die Darstellung einiger Phenylsilan-tricarbonylchromkomplexe (s.u.). Die CO-Frequenzen liegen sehr hoch, was im Einklang mit der Überlegung steht, daß π -Elektro-nendichte vom Metall über ein π^* -Orbital des Aromaten an den Substituenten abgegeben wird.

Verbindung $\nu_{CO}[\text{cm}^{-1}]$ in c-Hexanlösung

$(\text{CO})_3\text{CrPhSiCl}_3$	1999	1939	
$(\text{CO})_3\text{CrPhSiCl}_2\text{Me}$	1992	1933	1925
$(\text{CO})_3\text{CrPhSiClMe}_2$	1986	1927	1919
$(\text{CO})_3\text{CrPhSiMe}_3$	1982	1915	

- 161 A.P.Hagen und H.W.Beck, Inorg.Chem. 15,1512(1976).
162 H-O.Berger, J.Kroner und H.Nöth, Chem.Ber.109,2266(1976).
163 B.Klewe und H.M.Seip, Act.Chem.Scan. 26,1860(1972).

Für die vielfältige Unterstützung durch die Mitglieder des Arbeitskreises möchte ich mich hiermit bedanken. Besonders hervorzuheben ist die Hilfe von Herrn Dipl.Chem. H.Fußstetter (^{11}B -NMR und Anpassung der CNDO-Programme), Herrn Dr. G.Schmid-Sudhoff (^{11}B -NMR), Herrn Dipl.Chem.T.Taeger (^{11}B -NMR) und Herrn Dr.B.Wrackmeyer (^{11}B -NMR), der mir auch viele Hinweise und Ratschläge in zahlreichen Diskussionen gab. Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern des Hauses: Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald (MS-Spektroskopie); Fräulein Bienlein (^1H -NMR-Spektroskopie); Fräulein Britzke (PE-Spektroskopie); Herrn Giesa, Herrn Lenke und Herrn Ochs (Glasbläserei), Frau Hanatschek (IR-Spektroskopie); Frau Moser und Herrn Schönauer (Mikroanalyse). Herr Dipl.Chem. K.H.Etzbach, Herr Dipl.Chem. J.Abart und Herr W.Kufer haben mich im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenarbeit dankenswert unterstützt.

Ganz besonders hervorzuheben ist hier die unermüdliche, sorgfältige Hilfe von Frau R.Dr.Ullmann. Sie und Fräulein Britzke fertigten auch den größten Teil der Zeichnungen dieser Arbeit an.

Herrn Dr. U. Wagner danke ich für seine immer vorhandene Hilfsbereitschaft und Herrn Dr.J.Kroner für seine Unterstützung bei der Interpretation der PE-Spektren.

Lebenslauf

8. 9. 46 geb. in Neukirchen /Erzgeb.
Mutter: Marie Hedwig Goetze, geb. Wolf
Vater : Dr. Wolf Goetze
- Okt. 51 Umzug nach Altmittweida /Sa.
- Sept. 53 Einschulung in die dortige Volksschule
- April 61 Übersiedlung nach Rottweil /Neck.
und Besuch des Leibniz-Gymnasiums
- April 65 Umzug nach Bremerhaven
und Besuch der Lessing-Schule
- März 66 Abitur
- April 66 Militärdienst
- bis Sept. 67
- WS 67/68 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität
München
- Jan. 70 Vordiplom
- April 73 Hauptdiplom, Diplomarbeit unter Anleitung von
Prof.Dr.H.Nöth
- ab Juli 73 Verwalter einer wiss. Assistentenstelle

